

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO CIENCIA QUÍMICA FÍSICA I



ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA FORMACIÓN DE ANÁLOGOS DE
RESINAS FÓSILES

TESIS DOCTORAL:

ÓSCAR RODRÍGUEZ MONTORO

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

**VALENTÍN GARCÍA BAONZA
MERCEDES TARAVILLO CORRADO**

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

Departamento de Química-Física I



Tesis doctoral del Programa de Doctorado de Química
Avanzada

“ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA FORMACIÓN DE ANÁLOGOS DE RESINAS FÓSILES”

Autor: Óscar Rodríguez Montoro

Tutores: Dr. Valentín García Baonza

Dra. Mercedes Taravillo Corralo

Tesis Doctoral:

“ESTUDIO ESPECTROSCÓPICO DE LA FORMACIÓN DE ANÁLOGOS DE RESINAS FÓSILES”

Directores:

Valentín García Baonza

Catedrático del Departamento de Química Física I (UCM)

Mercedes Taravillo Corralo

Profesora Titular del Departamento de Química Física I (UCM)

Autor:

Óscar Rodríguez Montoro

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA I

Madrid, abril de 2013



Antigua inscripción del Templo de Apolo en Delfos

Para mis dos pequeños “grandes tesoros”

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS USADOS:

M.a.	Millones de años
Py-GC-MS	<i>Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry</i>
RMN	Resonancia Magnética Nuclear
IR	Infrarrojo
UV	Ultravioleta
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
FR-Raman	Espectroscopia Raman por Transformada de Fourier
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
ATG/TGA	Análisis Termo-Gravimétrico/ <i>Thermogravimetric Analysis</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
SAC	<i>Sapphire Anvil Cell</i>
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
NCE	<i>Non-Coincidence Effect</i>
T _f , T _g	Temperatura de fusión, Temperatura de transición vítrea (<i>g, glass</i>)
ν , ν_s , ν_{as}	Vibración de tensión (<i>stretching</i>), simétrica (s) ó antisimétrica (as).
δ	Vibración de deformación en el plano (<i>bending in the plane</i>)
γ	Vibración de deformación fuera del plano (<i>bending out of plane</i>)
<i>i.i.p.</i>	<i>in the plane</i>
<i>o.o.p.</i>	<i>out of plane</i>
δ	Deformación de tijera en el plano (<i>scissoring</i>)
ρ	Deformación de balanceo (<i>rocking</i>)
ω	Deformación de cabeceo (<i>wagging</i>)
τ	Deformación de torsión (<i>twisting</i>)
w	weak
vw	very weak
sh	shoulder
m	medium
s	strong
vs	very strong
d, t	doblete, triplete

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
ÍNDICE CAPÍTULO 1.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Preliminares.	3
1.2. Objetivos.	4
1.3. Resinas fósiles. Tipos.....	5
1.4. Composición de las resinas fósiles.....	7
1.4.1. Terpenos.	8
1.4.2. Polimerización de la unidad de isopreno.....	10
1.5. Plantas resinosas.....	15
1.6. Composición cualitativa de las resinas fósiles.	19
1.7. Clasificación de las resinas fósiles.	20
1.8. Resinitas Clase I.	23
1.8.1. Estructura y estereoquímica de los diterpenos comúnicos derivados del esqueleto labdánico. Ácidos comúnicos.....	24
1.9. Maduración de las Resinitas Clase I.....	26
1.10. Espectroscopia IR y Raman de las resinas (fósiles y contemporáneas).	33
1.10.1. Interpretación del espectro de IR de resinas fósiles.....	33
1.10.2. Espectroscopia Infrarroja de resinas contemporáneas.....	38
1.10.3. Interpretación del espectro RAMAN de las resinas fósiles.	41
1.11. REFERENCIAS CAPÍTULO 1.	47
 CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	51
ÍNDICE CAPÍTULO 2.....	52
2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	53
2.1. Introducción.....	53
2.2. Extracción y obtención de los labdanos.....	54
2.3. Técnicas experimentales espectroscópicas.....	55
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja, IR.....	58
2.3.2. Instrumentación Infrarroja.	59
2.3.3. Medidas de Infrarrojo por ATR.....	61
2.3.4. Espectroscopia Raman.....	62
2.3.5. Instrumentación Raman.....	63

2.4. Otras técnicas utilizadas.	65
2.4.1. Celdas de alta presión. Montaje.	65
2.4.2. Método de análisis térmico. Calorimetría de barrido diferencial (DSC). ...	69
2.4.3. Análisis Termogravimétrico (ATG ó TGA).	72
2.4.4. Calentamiento de muestras para Raman. Placa calefactora.	75
2.4.5. Envejecimiento por UV.	76
2.4.6. Metodología DFT.	77
2.5. REFERENCIAS CAPÍTULO 2.	80
CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
ÍNDICE CAPÍTULO 3	82
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	83
3.1. Estudio espectroscópico de los ácidos comúnicos bajo condiciones extremas. Espectroscopia de varias resinitas.	83
3.2. Experimentos con el ácido <i>trans</i> -comúnico.	84
3.2.1. Experimentos de DSC.	84
3.2.2. Experimentos de ATG.	86
3.2.3. Cálculos DFT.	87
3.2.4. Estudio Raman con la Temperatura.	94
3.2.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.	98
3.2.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.	103
3.2.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.	104
3.2.8. Estudio Raman con la Presión.	107
3.2.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.	109
3.3. Experimentos con el ácido <i>cis</i> -comúnico.	111
3.3.1. Experimentos de DSC.	111
3.3.2. Experimentos de ATG.	113
3.3.3. Cálculos DFT.	114
3.3.4. Estudio Raman con la Temperatura.	122
3.3.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.	127
3.3.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.	131
3.3.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.	132
3.3.8. Estudio Raman con la Presión.	136
3.3.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.	138
3.4. Experimentos con el ácido <i>mirceo</i> -comúnico.	140

3.4.1. Experimentos de DSC.	140
3.4.2. Experimentos de ATG.....	142
3.4.3. Cálculos DFT.....	143
3.4.4. Experimentos Raman con la Temperatura.	151
3.4.5. Experimentos Infrarrojo con la Temperatura.	155
3.4.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.	160
3.4.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.	161
3.4.8. Estudio Raman con la presión.	165
3.4.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.....	167
3.5. Medidas espectroscópicas de varias resinitas.....	169
3.6. REFERENCIAS CAPÍTULO 3.	175
CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES	177
ÍNDICE CAPÍTULO 4	178
4. CONCLUSIONES.....	179
APÉNDICES	187
ÍNDICE DE APÉNDICES	188
APÉNDICE I. HISTORIA DE LAS RESINAS FÓSILES	189
APÉNDICE II. FUENTES BOTÁNICAS Y LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE DEPÓSITOS DE RESINAS FÓSILES.....	195
APÉNDICE III. FAMILIAS Y GÉNERO DE CONÍFERAS PRODUCTORAS DE RESINAS.....	197
APÉNDICE IV. ÁRBOL FILOGENÉTICO DE LAS ANGIOSPERMAS	201
APÉNDICE V. RESINITAS CLASE II, III, IV Y V	203
APÉNDICE VI. MADURACIÓN DE LAS RESINITAS CLASE II, III, IV Y V.....	207
APÉNDICE VII. ELUCIDACIÓN ESPECTRAL INFRA-ROJA Y RAMAN	211
APÉNDICE VIII. OBTENCIÓN DE ÁCIDOS COMÚNICOS Y COMUNOLES	215
ENGLISH ABSTRACT	219

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

ÍNDICE CAPÍTULO 1

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
ÍNDICE CAPÍTULO 1	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Preliminares.....	3
1.2. Objetivos.....	4
1.3. Resinas fósiles. Tipos.	5
1.4. Composición de las resinas fósiles.	7
1.4.1. Terpenos.	8
1.4.2. Polimerización de la unidad de isopreno.	10
1.5. Plantas resinosas.....	15
1.6. Composición cualitativa de las resinas fósiles.....	19
1.7. Clasificación de las resinas fósiles.	20
1.8. Resinitas Clase I.	23
1.8.1. Estructura y estereoquímica de los diterpenos comúnicos derivados del esqueleto labdánico. Ácidos comúnicos.....	24
1.9. Maduración de las Resinitas Clase I.	26
1.10. Espectroscopia IR y Raman de las resinas (fósiles y contemporáneas).....	33
1.10.1. Interpretación del espectro de IR de resinas fósiles.....	33
1.10.2. Espectroscopia Infrarroja de resinas contemporáneas.	38
1.10.3. Interpretación del espectro RAMAN de las resinas fósiles.	41
1.11. REFERENCIAS CAPÍTULO 1.....	47

1. INTRODUCCIÓN.

1.1. *Preliminares.*

El ámbar es una de las piedras fósiles más extraordinarias que ha llegado hasta nuestros días. Tiene el privilegio de haber sido y ser objeto de estudio en Ciencias tan diversas como la Botánica, la Geología, la Física, la Química, la Geografía e Historia,...etc.; en áreas más concretas de éstas como la Arqueología, la Paleontología, la Pre-Historia y la Gemología, y, en Artes tan dispares como la Literatura y la Cinematografía donde han servido de inspiración a novelistas y directores de cine. Con el ánimo de rendir culto a todas estas disciplinas, se pretende con la presente Tesis Doctoral una correspondencia de éstas, con la rama del estudio de la materia bajo condiciones extremas y con la Espectroscopia.

En primer lugar, se debería repasar lo que en la literatura se interpreta por fósil. Los **fósiles** (del latín *fossile*, lo que se extrae de la tierra) son los restos, las señales y/o las evidencias de la actividad de los Organismos Pretéritos. Los fósiles, conservados en las rocas sedimentarias, pueden haber sufrido transformaciones en su composición (por diagénesis o compactación de sedimentos) o deformaciones (por metamorfismo dinámico) más o menos intensas, llegándonos de esta manera hasta nuestros días. Los fósiles más conocidos son los restos de esqueletos, conchas, caparazones de animales y las impresiones carbonosas de plantas. Ésta es la manera que han tenido de fosilizar, por ejemplo, las partes leñosas de los árboles o sus hojas, preservadas en películas sobre carbón o sobre lignito petrificado. Sin embargo, restos fósiles no son sólo aquellos provenientes de las partes duras petrificadas de dichas criaturas; se consideran también como fósiles, sus restos sin alterar, moldes, detritos o las huellas de la actividad que han dejado en diferentes sustratos sedimentarios u orgánicos (moradas o lugares de reposo, útiles de alimentación o los propios alimentos,...).

Se tiende a pensar que todos estos restos tienen una naturaleza inorgánica, pero existen una serie de fósiles (o semi-fósiles) que han llegado hasta nuestros días y que tienen una eminente **naturaleza orgánica**, éste es el caso de las resinas petrificadas o fosilizadas procedente de las plantas que vivieron hace millones de años, que actúan como “cápsulas del tiempo” para reportarnos información sobre las diferentes eras geológicas, preservando en su interior en algunos casos, pequeños organismos o partes de los mismos.

Algunas resinas segregadas a lo largo de las diferentes Eras Geológicas por las plantas superiores tras sufrir un daño o lesión, han sido capaces de llegar hasta nuestros días en forma de **resina fosilizada**. Estas resinas eran exudadas en forma de líquido viscoso que actuaba como una capa protectora de blindaje para cualquier herida (o laceraciones) de los agentes patógenos atmosféricos, así como de especies de animales herbívoros y omnívoros (este mecanismo siguen conservándolo en la actualidad muchas plantas). Las resinas en general, tras estar en contacto con el aire e inclemencias ambientales varias, rápidamente maduran y polimerizan, formando una capa sólida de protección que envuelve a los tejidos expuestos de las plantas. Las resinas endurecidas junto con la vegetación circundante, finalmente sucumben a la sedimentación, y con el tiempo (esto es, millones de años, M.a.), sufren transformaciones propias de la fosilización (diagenéticas o deformaciones), dando lugar a depósitos de resinas fósiles,

de manera aislada o maceradas en diferentes clases de carbón de diferente edad (lignito, sub-bituminoso, bituminoso,ⁱ ...), llegando así hasta nuestros días.

1.2. Objetivos.

La motivación principal del presente trabajo es la de **aportar datos de las posibles rutas químicas** que tuvieron lugar para la formación de las resinas fósiles, al ser sometidas durante las pretéritas Eras Geológicas a condiciones extremas (durante millones y millones de años), tales como la radiación solar, la presión, la temperatura e incluso las diferentes composiciones atmosféricas. Estos estudios se realizarán simulando las condiciones enumeradas anteriormente (llevándolas a extremos para compensar en lo posible la limitación de reproducir los millones de años) y, serán **caracterizados** principalmente por **espectroscopia infrarroja** (FTIR) y **espectroscopia Raman**.

Primeramente, se hará un estudio exhaustivo a modo de introducción sobre qué es el ámbar y el resto de resinas fósiles, cuál es su origen botánico y geológico, y se concluirá tratando su composición química de carácter orgánico, más concretamente terpénica, así como su relación con los **ácidos comúnicos** (terpenos con **esqueleto labdánico**). Paralelamente, se tratará la historia, la clasificación de las resinas fósiles y su caracterización con diversas técnicas experimentales. Finalizada la Introducción, se examinarán las numerosas técnicas experimentales utilizadas en el presente trabajo.

Ya en la parte de resultados experimentales, se continuará con la presentación de los estudios espectroscópicos de las resinas fósiles obtenidos en el presente trabajo paralelamente a la discusión de los mismos. Los datos de la literatura, están basados en la caracterización química partiendo de un “todo” (de la roca fósil en sí mismo), hasta llegar a los eslabones individuales que están polimerizados, para formar estas resinas fósiles propiamente dichas. En el presente trabajo experimental, se pretende lo contrario, **partiendo de terpenos puros como unidades básicas** (acreditados en la literatura como los elementos precursores mayoritarios de las resinas fósiles, esto es, terpenos labdánicos, principalmente ácidos comúnicos), esclarecer cómo interactúan estos entre sí, teniendo presente las reacciones de autopolimerización del terpeno básico, ya que estos compuestos labdánicos tiene un centro de reacción que es equivalente (o muy parecido) a la propia molécula de isopreno, pero con un gran impedimento estérico.

Los terpenos labdánicos elegidos en el presente trabajo para ser sometidos a condiciones extremas, son tres componentes isómeros de la familia de los ácidos comúnicos, el **ácido trans-comúnico**, el ácido **cis-comúnico** y el ácido **iso-comúnico**. La elección de estos tres isómeros es debido a que tienen diferente disposición en cuanto a sus dos dobles enlaces conjugados de su cadena lateral, lo que servirá para poder establecer si existe diferencia para la reactividad por la disposición espacial de los dobles enlaces.

Estos compuestos han sido sometidos a alta temperatura (en aire y en atmósfera inerte), a alta presión y a envejecimiento por radiación UV. Se ha estudiado la evolución durante estos tratamientos a través de las espectroscopias FTIR y Raman (junto con

ⁱ Los carbones bituminoso y sub-bituminoso, son carbones relativamente duros que contiene betún, de mejor calidad que el lignito pero peores que la antracita. Suele ser de color negro y marrón claro respectivamente, a veces marrón oscuro, presentando a menudo unas bandas bien definidas de material brillante y mate. Son rocas sedimentarias orgánicas formadas por la compresión diagenética y submetamórfica de material turboso.

estudios de análisis térmico). Simultáneamente, se han caracterizado una serie de resinas fósiles de diferente datación geológica y geográfica, para corroborar lo existente en la literatura (incluso corregirlo) y realizar una comparativa con la evolución de los ácidos comúnicos utilizados en este trabajo, bajo condiciones extremas.

Por tanto, los objetivos de esta memoria son:

- el estudio de la formación, naturaleza y estructura de las resinas fósiles (ámbar, copal y resinitas en general). Su relación con los ácidos comúnicos.
- partiendo de terpenos puros (de varios isómeros del ácido comúnic), aportar datos de las posibles rutas poliméricas en la formación de las resinas fósiles.
- asignación espectral de los modos vibracionales de los ácidos comúnicos, fruto de sus grupos funcionales.
- el estudio del comportamiento de los ácidos comúnicos en condiciones extremas y su caracterización por métodos espectroscópicos sometidos a estos tratamientos.
- hallar las posibles diferencias de comportamiento en la reactividad de los tres isómeros por la disposición de los dobles enlaces conjugados que poseen en el seno de su cadena lateral.
- asignación espectral de las bandas de varias resinas fósiles, basándose en estos estudios y, comparativa con los “análogos” obtenidos por la posible reactividad de los ácidos comúnicos bajo condiciones extremas.

1.3. Resinas fósiles. Tipos.

El ámbar (o de manera más apropiada, resina fósil) ha llegado hasta nuestros días en una amplia gama de colores, esto es, amarillo (del tono de la miel), anaranjado, rojo, marrón, azulado, negro, aspecto blanquecino e incluso transparente, siendo el color amarillo el más frecuente, ver Figura 1. 1. El diferente color es fruto de la planta de la que proceden, del ambiente en que fosilizó, de la cantidad de aire en su seno y de la antigüedad de su formación. Los más conocidos son el ámbar del Báltico y el ámbar azul de República Dominicana. El ámbar es muy liviano y quebradizo; la composición química es principalmente del orden de: Carbón 79 %, Hidrógeno 10% y Oxígeno 11 %. El punto de fusión depende de la fuente de la que proviene y va de 200°C a 420°C. Su peso específico es entre 1,05 y 1,10. El rango de dureza del ámbar varía de 1 a 3 en la escala de Mohs y el grado de fluorescencia depende del material del que está compuesto. La solubilidad del ámbar se altera de acuerdo a su composición de insoluble a lo más insoluble en varios hidrocarburos como el cloroformo, benzol, éter, acetona y alcohol.



Figura 1. 1. Diferentes variedades de color del Ámbar del Báltico. Piedras pulidas.

Las resinas fósiles tradicionalmente han recibido el nombre de ámbar, debido a la magnitud de la extensión de los depósitos en la zona del Mar Báltico y sus regiones

límites, y a la importancia que ha tenido éste a lo largo de la Historia europea, desde tiempo de la Antigua Grecia (ver Apéndice I). Pero, no es apropiado referirse a todas ellas por esta denominación, y habrá que variar el uso de las palabras **resina fósil**, **ámbar**, **cárabe**, **succinita**, **copal**, **dammar** y **resinita**, usándolo con propiedad y rigor, evitando la considerable confusión existente en la literatura antigua en el intercambio de estas acepciones. Independientemente de la denominación, estas resinas tienen su origen principalmente, en la resina fosilizada de las coníferas y de algunas angiospermas, siendo considerada como una piedra preciosa, a pesar de su origen orgánico. Fuera de toda esta clasificación se encuentra el ámbar gris, la cual no tiene un origen vegetal sino que es una secreción biliar de los intestinos del cachalote y se encuentra flotando en el mar o en la arena de las costas, y que está fuera de objetivo de este trabajo.

De manera general para este trabajo, nos referiremos a las resinas fósiles como materiales orgánicos sólidos discretos que se hallan en carbones y otros sedimentos en forma macroscópica o partículas microscópicas, las cuales derivan de plantas superiores.¹ Con la primera cláusula, se excluye a los materiales y productos derivados de las resinas y resinitas que se han creado de manera dispersa a nivel molecular. Con la segunda cláusula, se excluye a aquellos compuestos que no tienen un origen bioquímico ó botánico.

La palabra **ámbar**, actualmente, se la considera como un sinónimo de **resina fósil**, pero a la que se le añade el origen geográfico casi en exclusividad a las procedentes de la región Báltica, (aunque por tradición ciertas resinas fósiles como la de la República Dominicana, llevan el calificativo de ámbar, a pesar de no proceder la región báltica). La palabra **resinita**, utilizada por otros autores, debería ser utilizada para describir el material identificado por microscopia óptica,² pero incluyendo todas las resinas fósiles. Esto sugiere que el término ámbar y resinita, difieren sólo en que el primero se refiere a materiales macroscópicos y los segundos a microscópicos, **pero en la práctica el segundo se usa de manera global para todas las resinas fósiles**. El término **succinita**, está reservado para aquellas resinas fósiles que tienen en su composición ácido succínico (ver Figura 1. 2) en una proporción del 3 al 8 %. De manera casi exclusiva, es el ámbar del Báltico el que posee este ácido en su composición, reservando el término succinita para el ámbar de este origen. Aquellas resinas fósiles que no poseen ácido succínico se les puede referenciar como **resinitas**, criterio elegido también para este trabajo. El **copal** es un tipo de resina fósil con el mismo origen que el ámbar pero que se le considera una resina “semi-fósil”, que se ha formado en eras geológicas recientes como el Mioceno, Plioceno y Pleistoceno. El término **resina** (usado de manera aislada) debería hacer referencia a las muestras modernas contemporáneas y de la era actual del Holoceno. Una publicación de la serie “*The nature and fate of natural resins in the geosphere*”, de Anderson *et al.*, más concretamente en el artículo número VII³ de la serie, se establece una escala de tiempos geológicos basado en la datación de ¹⁴C, para describir la maduración de las resinas, en la que la palabra copal queda reservada para las resinas modernas ó resinas recientes ó inmaduras de una antigüedad de menos de 250 años solamente y, la expresión resina fósil (ámbar ó resinita) para aquellas resinas de más de 40.000 años, reservando como resina sub-fósil a aquellas que quedan entre estas edades.

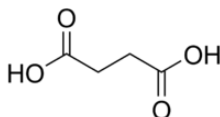


Figura 1. 2. Molécula de ácido succínico.

En este trabajo, emplearemos el término **copal** referido a la resina “semi-fósil”, referido a su origen geográfico principalmente y de Era Geológica temprana, reservando el nombre de **ámbar** para el procedente del Báltico y de la Rep. Dominicana por tradición; el término **succinita** se reservará para las resinas fósiles que posean en su estructura ácido succínico, y el término **resinita** para todas las resinas fósiles en general.

La diferenciación entre el ámbar y copal no es trivial usando pruebas simples. Cuando se irradia bajo luz ultravioleta, el copal da una fluorescencia blanca mientras que el ámbar, bajo las mismas condiciones da una fluorescencia azul o amarilla. Otro tipo de test para su distinción, consiste en aplicar una pequeña gota de dietil éter ó alcohol etílico a la resina: el ámbar, insoluble, no se ve afectado, mientras que el copal puede llegar a ponerse pegajoso.

Para complicar aún más la nomenclatura de las resinas fósiles, abundan en la literatura nombres de resinitas basados en la localización geográfica de origen, esto es, **Burmita, Rumanita, Glessita, Chemawinita, Simetita, Walchovita, Settlingita,...**etc.), pero ninguno de estos nombres está basado en el conocimiento de la composición de la propia resina fósil.

1.4. Composición de las resinas fósiles.

Como ya se ha señalado, las resinas fósiles proceden en último término de la secreción de las resinas de las plantas. Las resinas son mezclas de terpenos y otros componentes, del orden de entre 20 a 60 moléculas diferentes, de las cuales sólo unas pocas se encuentran en alta concentración. La composición molecular, entre las diferentes resinas de diferentes especies difiere tanto cualitativa como cuantitativa en las proporciones relativas y en sus componentes, pero siempre sus componentes principales son los terpenos.

Características de las resinas, gomas, mucílago, aceites, ceras y látex.			
	COMPONENTES PRIMARIOS	SOLUBILIDAD	TEJIDOS SECRETORES
Resinas	Terpenoides, compuestos fenólicos	Solubles en lípidos	Canales, bolsillos, cavidades, tricomas, células epidérmicas
Gomas	Polisacáridos	Solubles en agua	Cavidades
Mucílago	Polisacáridos	Solubles en agua	Idioblastos, células epidérmicas, tricomas, conductos, cavidades
Aceites (grasas)	Ácidos grasos y glicerol	Solubles en lípidos	Ninguna
Ceras	Ácidos grasos esterificados con alcoholes de cadena larga	Solubles en lípidos	Células epidérmicas no especializadas
Látex	Mezclas complejas que pueden incluir terpenoides, compuestos fenólicos, proteínas, glúcidos, ...	Solubles en lípidos	Laticíferos

Tabla 1. 1. Tabla resumen de los diferentes exudados de las plantas.

La definición tradicional de resina, de manera general, siempre fue la de considerarla una secreción tisular de las plantas. Pero como podemos observar en la Tabla 1. 1, esta definición puede fácilmente llevar a confusión con otros exudados de plantas, por lo que para completar su definición, debemos atender a su solubilidad, a su

endurecimiento cuando se exponen al aire y principalmente a sus componentes primarios, entendiendo a las resinas como mezclas de terpenos volátiles y no volátiles, compuestos fenólicos y otros componentes susceptibles de ser almacenadas en estructuras internas (semillas de plantas leñosas, bayas,...) o en la superficie de las plantas (canales de resina, pelos granulares,...), y que algunas veces son exudadas al exterior de estas estructuras por las plantas.

1.4.1. Terpenos.

Antes de proseguir con las resinas actuales y las fósiles, se tratará de manera más concisa qué es un terpeno y sus características, desde el punto de vista de éstas. Químicamente hablando, los terpenosⁱⁱ son hidrocarburos saturados y no saturados, cíclicos y acíclicos, que están constituidos por unidades de isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno (ver Figura 1. 3).



Figura 1. 3. Isopreno ó 2-metil-1,3-butadieno. En conformación *s-trans* y *s-cis*.

Estas unidades fundamentales, durante **el proceso metabólico controlado de dimerización y polimerización** se unen según la secuencia “**cabeza-cola**”, formando infinidad de formas terpénicas, dependiendo de cuántos enlaces nuevos se formen, o unidades fundamentales se acumulen (ver Figura 1. 4).

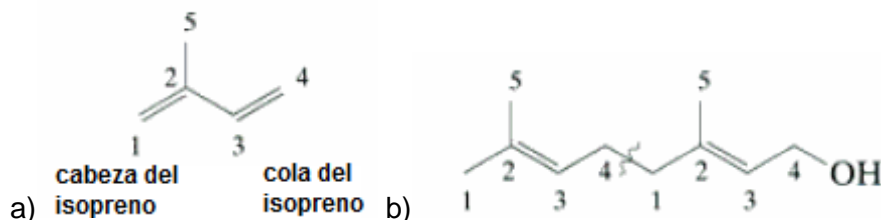


Figura 1. 4. a) Cadena de cuatro carbonos con una ramificación metilo sobre el segundo carbono; b) Geraniol, un terpeno derivado de la unión de dos unidades de isopreno unidas “cabeza con cola”.

Esta polimerización que ofrece la naturaleza, no se produce en exclusiva de una manera lineal, al contrario, la polimerización para crear estructuras cíclicas, bicíclicas y de ciclos de orden superior de alto peso molecular (distintos a los esteroides y otros compuestos de naturaleza esteroídica), ver Figura 1. 5.

ⁱⁱ La palabra terpeno proviene del hecho de que los primeros miembros de esta clase que fueron aislados, se extrajeron a partir de la esencia de trementina ó aguarrás, componente líquido de la resina alpina (*turpentine* en inglés, *terpentin* en alemán). Los terpenos participan en la naturaleza en un sinfín de funcionalidades diferentes, desempeñando muy diversos papeles.

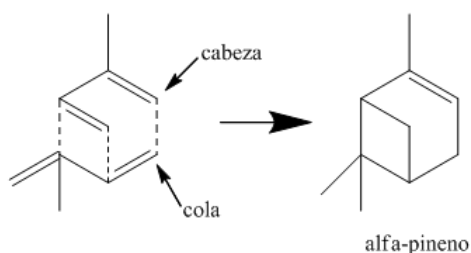


Figura 1. 5. Disposición de dos unidades de isopreno para dar lugar a la molécula de α -pineno, monoterpeneo cíclico.

La clasificación más extendida de los terpenos se hace en base al número de unidades de terpenos y/o al número de carbonos que tengan en su estructura. Así se tienen en la Tabla 1. 2:

Unidades de 5 C	Nombre	Total número de C
1	Hemiterpenos	5
2	Monoterpenos	10
3	Sesquiterpenos	15
4	Diterpenos	20
6	Triterpenos	30
8	Tetraterpenos	40
>20	Politerpenos	>100

Tabla 1. 2. Tabla de la clasificación de los terpenos en base al número de unidades de terpeno y/o al número de carbonos (C) de su estructura.

Centrando nuestro objetivo en la **composición de las resinas**, decir que las complejas mezclas que poseen éstas engloban por lo general una **fracción volátil** y otra **no volátil**. La fracción volátil, que ha sido más ampliamente estudiada en la literatura, normalmente se compone de **monoterpenos** (mostrados en Figura 1. 6) y/o sesquiterpenos hidrocarbonados, con algún grupo funcional oxigenado y, ocasionalmente, diterpenos hidrocarbonados. Por su parte, la fracción no volátil de las resinas está compuesta principalmente de diterpenos o triterpenos ácidos con algún alcohol, aldehído y/o éster suelto, además de sustancias amorfas y neutras. La proporción relativa de compuestos volátiles frente a no volátiles, pueden variar incluso entre especies del mismo género, lo que determina la fluidez, viscosidad, y la tasa de susceptibilidad de polimerización de una resina.

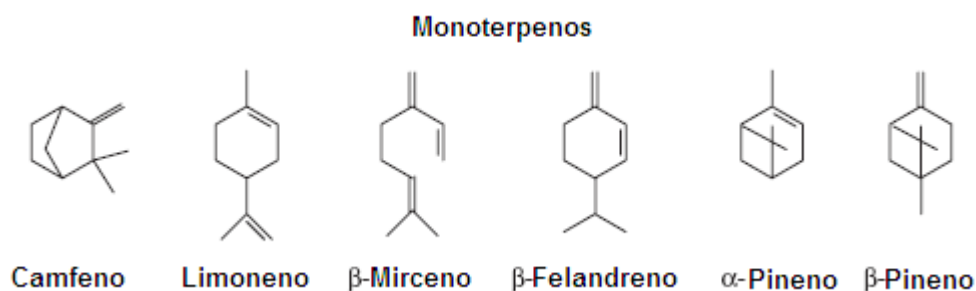


Figura 1. 6. Estructura de algunos monoterpenos comunes constituyentes de las resinas de las coníferas y de la resina de las angiospermas, que son usados comercialmente.

Los **monoterpenos** son mejor conocidos como componentes de las esencias volátiles de las flores y como parte de los aceites esenciales de hierbas y especias (ver Figura 1. 6).

Dentro de los **diterpenos**, se encuentran los componentes menos volátiles de las resinas ácidas comunes, como son los **tipos estructurales Abietano, Pimarano y Labdano** (ver Figura 1. 7, donde se muestran las fórmulas de los diterpenos más nombrados en el presente trabajo y cuáles de ellos son susceptibles de derivar en resina fosilizada).

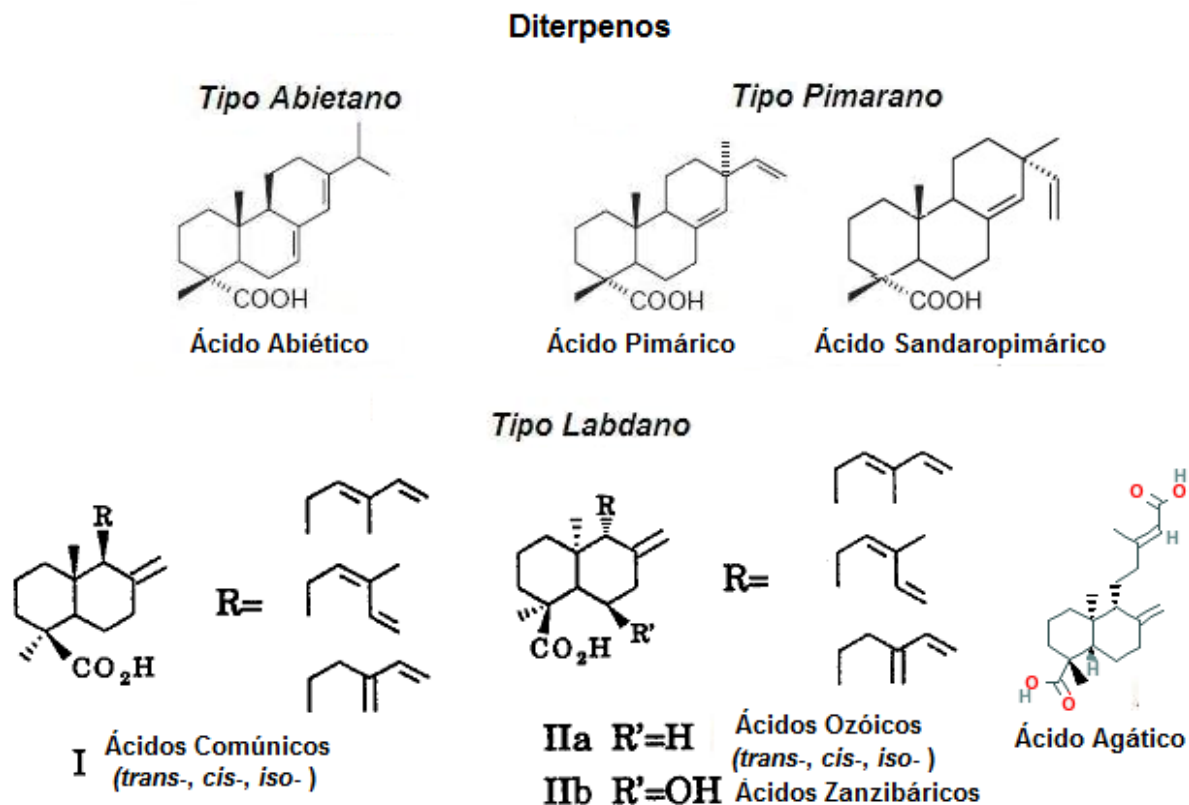


Figura 1. 7. Algunos diterpenos de resinas ácidas. Tipos estructurales característicos de diterpenos presentes en las resinas coníferas: Tipo Abietano (ejemplo: ácido abiético); Tipo Pimarano (ejemplos: ácidos pimárico y sandaropimárico); Tipo Labdano (ejemplos: ácidos comúnicos, ozóicos, mostrando para ellos los isómeros *trans*-, *cis*- e *iso*-, y ácido agático). Los dienos conjugados del ácido comúnicico, del ácido ozóico y ácido agático, son susceptibles de polimerización, y con ello, de formar resinas fósiles (ámbar).

Algunos ejemplos de esqueletos comunes de los triterpenos, que forman parte de las resinas de las grandes familias tropicales de las *Burseraceae*, *Dipterocarpaceae* y *Anacardiaceae*, son el tipo Lupano, Ursano, Oleanano y Damarano entre otros, pero no entraremos en detalles de estos tipos de terpenos (solamente se mencionarán en el Apéndice V, al tratar las resinitas Clase V).

1.4.2. Polimerización de la unidad de isopreno.

Dada la naturaleza terpénica de los ácidos comúnicos, precursores del ámbar y, al parecido añadido (ver Figura 1. 8) de los centros de reacción de estas (cadena lateral diénica) con la propia molécula de isopreno, resulta muy interesante conocer qué

mecanismos de reacción tienen lugar en la dimerización y polimerización de la molécula de isopreno en el laboratorio, como paso previo a mostrar los que tienen lugar en los labdanos.

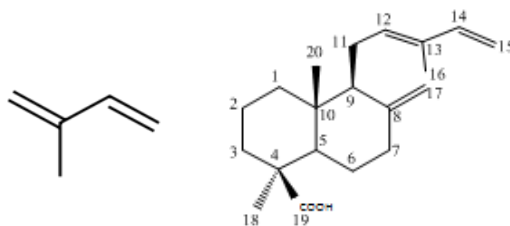


Figura 1. 8. Comparativa entre la molécula de isopreno (izquierda) y la del ácido *trans*-comúnico (derecha).

Sólo nos detendremos en la reactividad (dimerización y polimerización) del **isopreno** desde el **punto de vista no metabólico**, que es el aspecto que nos interesa para este trabajo y, en la maduración de las resinitas en el exterior de las plantas.

El isopreno a temperatura ambiente, es un líquido incoloro altamente volátil debido a su bajo punto de ebullición de 34°C, es inflamable y en contacto con el aire muy reactivo incluso de manera explosiva si se calienta. El **proceso natural de polimerización** de las unidades de isopreno dentro de las rutas metabólicas de los seres vivos, ya se ha dicho anteriormente que tiene lugar a través de uniones “cabeza-cola”, dando lugar a derivados acíclicos pero mayoritariamente también, a combinaciones de isopreno cíclicas, bicíclicas y de orden superior de alto peso molecular. Esto sucede cuando la polimerización controlada enzimáticamente une un número pequeño de unidades de isopreno.

Desde el punto de vista de **la reactividad del isopreno en el laboratorio**, ésta ha sido estudiada desde el siglo XIX.⁴ En 1829, Michael Faraday demostró que el caucho tenía la fórmula empírica C_5H_8 . En 1860, Greville Williams obtuvo un líquido con la misma fórmula de la destilación de este caucho, al que llamó “isopreno”. La tecnología del caucho sintético se inició en 1879, cuando Gustave Bouchardat⁵ encontró que el isopreno calentado (entre 250 y 290°C) con HCl producía un polímero gomoso. Bouchardat había obtenido el isopreno de caucho natural directamente. Aunque se puede decir que el caucho sintético se sintetizó verdaderamente por William Tilden⁶ tres años más tarde. Tilden obtuvo isopreno por craqueo de la trementina, aunque el proceso de conversión a caucho le llevó varias semanas calentando a las mismas temperaturas que Bouchardat. De este mismo proceso Wallack⁷ de manera secuencial identificó un producto terpénico como dipentano (limoneno, mostrado anteriormente en la Figura 1. 6) de punto de ebullición 170-180°C, por lo que estaba claro que no sólo ocurría un proceso de polimerización, sino que la dimerización también estaba presente en el proceso de reacción a alta temperatura.

A mediados del siglo XX, el **proceso artificial de polimerización** del isopreno,⁸ fue estudiado de manera algo menos burda dando sentido a las rutas de reacción que tenían lugar. Esto fue posible con las primeras síntesis de polímeros estereorregulares de los dienos, con la utilización de diversos catalizadores, donde reposaran los monómeros de isopreno, para posteriormente ir anclándose a ellos otras unidades de isopreno hasta dar lugar a las cadenas poliméricas. Con la ayuda de los catalizadores Ziegler-Natta a base de litio metálico, la empresa Goodrich, obtuvo el *cis*-1,4-poliisopreno con una alta estereoespecificidad (es una réplica casi perfecta de la goma natural). Posteriormente, la

firma Firestone, obtuvo el hule llamado “Coral” y el propio Natta con el catalizador de Ziegler consiguió sintetizar el *trans*-1,4-poliisopreno. Las síntesis artificiales de poliisopreno se diseñan en base a ser lo más similar posible a la reacción metabólica que dan lugar al caucho natural, buscando la estructura y propiedades similares. Las cadenas de polímeros sintéticos obtenidas artificialmente en las primeras mezclas, poseían todas las configuraciones moleculares posibles uniéndose los monómeros de forma aleatoria, esto es, la polimerización de monómero de isopreno puede proceder en una adición 1,4- (*s-cis* ó *s-trans*), 3,4- ó 1,2-. Si se produce una polimerización masiva para dar lugar a poliisopreno, se obtiene el llamado caucho natural, con una estructura mayoritaria del estereoisómero regular *cis*-1,4-poliisopreno (mostrado en la Figura 1. 9).

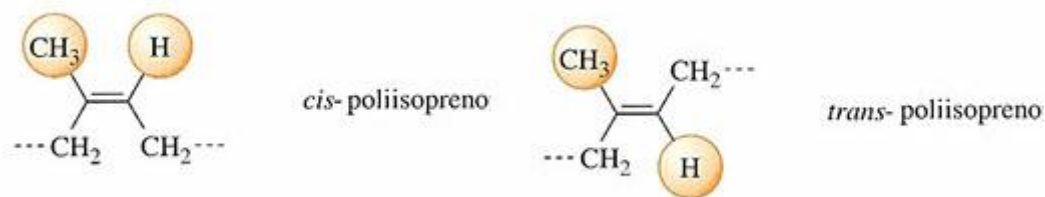


Figura 1. 9. Isomería geométrica en el poliisopreno. El *cis*-poliisopreno da lugar al caucho natural, *trans*-poliisopreno da lugar a la gutta percha.

Los dienos conjugados en general (incluido el isopreno), además de los procesos de estereoisomería, pueden presentar también, debido a los átomos de carbono asimétricos, fenómenos de isomería tipo geométrico, en función de la configuración *s-cis* o *s-trans* de los dobles enlaces existentes en las unidades monoméricas. Los polímeros formados a partir de adiciones 1,4- se forman por la apertura de ambos enlaces dobles lo que lleva a unidades estructurales de la forma $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$; en este caso, en cada unidad monomérica se queda un doble enlace *cis* ó *trans*. El isopreno, al poseer un sustituyente $-\text{CH}_3$, susceptible de producir un impedimento estérico considerable para entorpecer la adición 1,4-, presenta la posibilidad de tener una adición 3,4- por la apertura del enlace vinílico. También cabría la posibilidad de una adición 1,2- pero con una proporción muy baja (ver Figura 1. 10).⁹

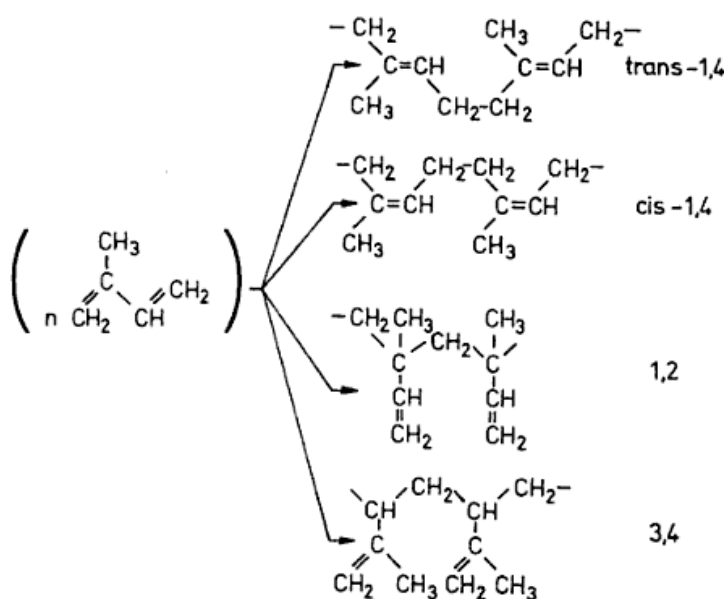


Figura 1. 10. Poliisoprenos estereoespecíficos que se pueden obtener al polimerizar varias unidades de isopreno. Poliisopreno estereoregular.⁹

Por otra parte, existe el **proceso artificial de dimerización** del isopreno (ver Figura 1. 11), ya se ha mostrado que fue enunciado primeramente por Wallack⁷ en 1985, concluyendo que a 250-290°C obtenía el limoneno (I). En los años siguientes se continuaron aislando productos de dimerización del isopreno. En 1913, Lebedev¹⁰ aisló un dímero formado a 150°C, con punto de ebullición de 64-66°C, al que identificó como 2,4-dimetil-4-etenilciclohexeno (IV). En 1924, Aschan⁸ presento los resultados del dímero obtenido, silvestreno (II), por debajo de los 100 °C, con punto de ebullición de 175-178°C. Posteriormente Binder *et al.* (1959),¹¹ aplicando técnicas de fraccionamiento algo más modernas, concluyó que los productos I y II son los mayoritarios en formarse, aunque ahora bien, el producto de dimerización por encima del 200 °C es I (60 % a 240°C), y por debajo de 100°C es el II (rendimiento de casi el 100% a 60°C), pero a alta temperatura también tienen lugar la formación de los dímeros III, IV (30% de rendimiento a 240°C), V y VI (10% de rendimiento a 240°C).

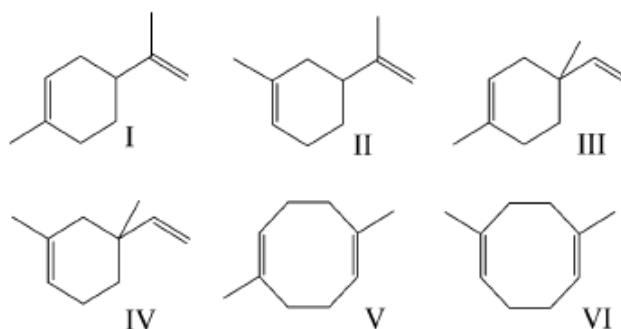


Figura 1. 11. Productos de dimerización resultantes de la reacción de cicloadición $[4\pi + 2\pi]$ (I-IV) y $[4\pi + 4\pi]$ (V y VI) de dos moléculas de isopreno.¹¹ I, limoneno; II, silvestreno; III, 4-etenil-1,4-dimetilciclohexeno; IV, 4-etenil-2,4-dimetilciclohexeno; V, 1,5-dimetilcicloocta-1,5-dieno; y VI, 1,6-dimetilcicloocta-1,5-dieno.

En cuanto a los **estudios de la reactividad del isopreno bajo presión**, también se produce la competencia entre la dimerización y la polimerización, existiendo estudios de la iniciación de las reacciones por catalizadores,¹² pero no existen muchos trabajos al respecto actualmente. A finales de los años veinte, P. W. Bridgman *et al.*,¹³ y Conant *et al.*,¹⁴ fueron los primeros en realizar experimentos con el isopreno bajo alta presión, en ausencia de catalizador. Ejecutaron una serie de experimentos en los que sometían al compuesto a presiones de hasta 1,2 GPa, obteniendo los resultados para diferentes tiempos de reacción, reportando la obtención de un sólido transparente bastante ligero con forma de goma y elástico. Pero, ni el polímero ni la fracción volátil fueron caracterizadas. En 1958, Walling *et al.*,⁹ presentaron el trabajo de la dimerización del isopreno bajo alta presión, en el que mostraron cómo la dimerización del isopreno es altamente acelerada por la magnitud escalar, y como ésta transcurre a través de mecanismos de condensación Diels-Alder,ⁱⁱⁱ conduciendo a los mismos seis dímeros que la aplicación de temperatura produce, pero son I, II y III los que en mayor cantidad se formaban (volver a Figura 1. 11). Este trabajo concluye mostrando que al igual que **una baja temperatura favorece la formación de limoneno (I)**, **una presión alta favorece la formación de silvestreno (II)**, sugiriendo un estado de transición mezcla de “diradical de cadena abierta pero con forma cíclica”, del que no se entrará en detalles.

ⁱⁱⁱ Reacción de las más importantes en Química Orgánica que tiene lugar entre un compuesto con dos dobles enlaces conjugados (dieno) y una olefina simple (dienófilo). Ver Figura 1. 12.

En estudios algo más recientes de la década de los setenta¹² del siglo pasado, se estudió la polimerización del isopreno a alta presión en presencia de HI como catalizador, mostrándose un incremento considerable de la polimerización con la presión, pero con un descenso en la formación de *cis*-1,4-poliisopreno, aumento por contra la formación del *trans*-1,4-poliisopreno y en menor medida el isómero 3,4-. Posteriormente, miembros de este mismo grupo de trabajo,¹⁵ se centraron en la influencia de la presión en microestructuras de poliisopreno aniónico.

Pero sin duda dentro del campo de la Alta Presión, el trabajo más interesante es el presentado en el año 2007 por Citroni *et al.*,¹⁶ en el que se estudió la **reactividad del isopreno por encima de los 2,6 GPa** usando la técnica de *diamond anvil cell* (DAC) en combinación con la espectroscopia IR de transformada de Fourier (FTIR), estudiando las reacciones de inducción por presión (de 1,1 a 2,6 GPa) y empleando la foto-inducción para desencadenar la reacción a baja presión, que da lugar a una polimerización selectiva. Muestran que por encima de 1,1 GPa tienen lugar tanto reacciones de dimerización como de polimerización. A esta presión ambos procesos parecen estar separados en el tiempo, siendo la dimerización (Figura 1. 12) la única que sucede en las primeras 150 h. Con un incremento mayor de la presión, ambos procesos acontecen simultáneamente. El producto de reacción es compuesto por una fracción volátil, identificada como silvestreno (II, según nomenclatura de la Figura 1. 11) y un sólido con aspecto de goma transparente y formado por el *cis*-1,4 y 3,4-poliisopreno. Concluyen que la reacción de foto-inducción, estudiada a temperatura ambiente para las dos presiones citadas, tienen lugar a través de dos procesos de absorción, siendo el umbral de presión más bajo de 0,5 GPa. A esta presión, ambos procesos de dimerización y polimerización tienen lugar, pero la dimerización no es tan selectiva como en la reacción puramente inducida por la presión. Así, además del silvestreno (II), se obtiene el 4-etenil-2,4-dimetilciclohexeno. Con el incremento de la presión la reacción de foto-inducción se hace más selectiva y el monómero se transforma cuantitativamente en el mismo polímero obtenido en la reacción inducida por presión.

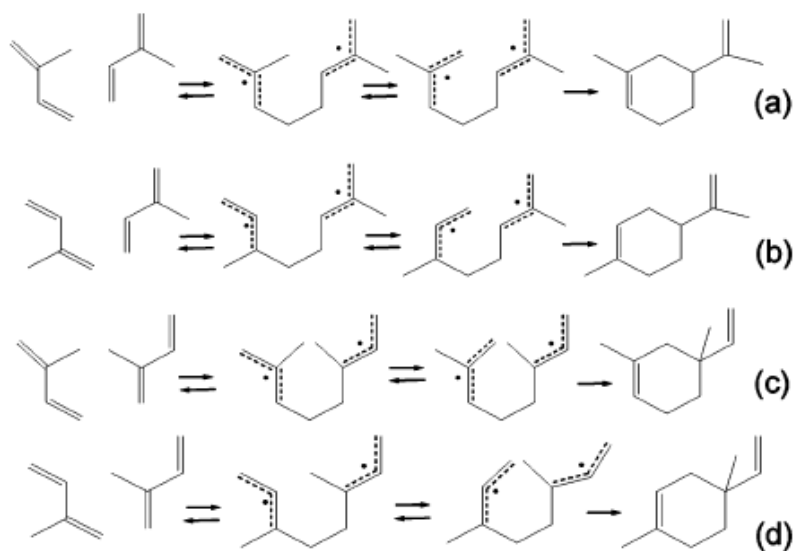


Figura 1. 12. Posibles rutas de dimerización del isopreno, de arriba abajo, silvestreno (a), limoneno (b), 4-etenil-2,4-dimetilciclohexeno (c) y 4-etenil-1,4-dimetilciclohexeno (d).

1.5. Plantas resinosas.

Es fácil pensar que la producción de resinas es exclusividad de las Pináceas, debido en gran parte a las latitudes donde vivimos y a la Era Geológica en la que nos encontramos, pero esto no es así, la secreción de resinas no es exclusiva ni de este tipo de plantas, ni de la era actual. Para el mejor entendimiento, el agrupar a las plantas productoras de resinas en género, familias y órdenes (ver el esquema de un Taxón en la Figura 1. 13), nos será de ayuda, al igual que recordar las diferencias entre las plantas Gimnospermas y Angiospermas. En el Apéndice II se muestra una tabla en la que se relacionan las diferentes Eras Geológicas, con las fuentes botánicas productoras de resinas fósiles de los diferentes depósitos de éstas a lo largo y ancho del globo terráqueo.

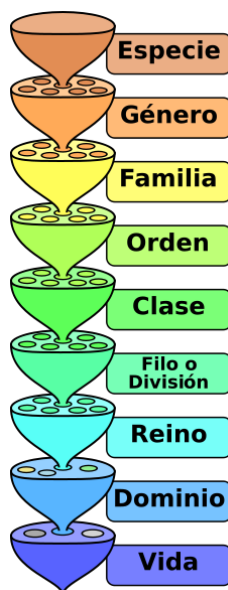


Figura 1. 13. Esquema de la clasificación jerárquica de la Vida, según un Taxón.

Como breve recordatorio diremos, que las **Gimnospermas** son un filo o división (*Gymnospermae*) de plantas fanerógamas o espermafitas, que tienen el óvulo desnudo, sin proteger el interior de un ovario, quedando sus semillas más o menos al descubierto entre escamas. Son plantas monoicas que poseen simultáneamente los dos sexos. Sin embargo, sus flores son unisexuales, esto es, en una misma planta hay flores masculinas y flores femeninas distintas entre sí. Las flores femeninas no tienen cáliz ni corola. Son típicas plantas cormofitas (sistema vascular con tallo), leñosas y muy ramificadas. Abundaban en el Jurásico y Cretácico formando tupidos bosques. Los Órdenes Coniferales (donde se engloban las Coníferas) y Cordaitales de esta división, comprenden a especies fósiles y actuales, que tuvieron su máximo desarrollo en el Mesozoico. Muchas especies ya han desaparecido o reducido su número, pero se conservan otras como los pinos, de amplia distribución en la actualidad. En general, se trata de árboles longevos, de gran porte, con hojas simples (trofófilos), numerosas, relativamente pequeñas y en su mayoría con forma acicular (cedros, pinos, enebros...) o escamosas (cipreses, tuyas o secuoyas). Salvo alguna excepción que presenta hojas caducifolias, éstas son normalmente perennes.

El Orden de las Coníferas (ver Apéndice III, para la relación de Coníferas productoras de resinas), representa el grupo más importante dentro de las Gimnospermas actuales. Presenta alrededor de 800 especies repartidas en las regiones templadas y montañosas del planeta. Las 8 familias actuales de coníferas son:

- *Pinaceae** (8 géneros)
- *Taxodiaceae** (10 géneros)
- *Cupressaceae** (16 géneros)
- *Araucariaceae** (2 géneros)
- *Podocarpaceae** (14 géneros) incluido el género *Saxegothaea*
- *Taxaceae* (5 géneros)
- *Cefalotaxaceae* (1 género)
- *Sciadopityaceae* (1 género), antiguamente encuadrada en la familia *Cupressaceae*.

[(*) Familias del orden de las coníferas capaces de producir resinas en la actualidad (ver Figura 1. 14). Las *Cefalotaxas* (*Cephalotaxaceae*) tienen conductos resiníferos, pero no tiene una evidencia clara de producir resina actualmente].



Figura 1. 14. Familias de Coníferas capaces de producir resinas en sus estructuras secretoras. 1) *Pinaceae* (*Pinus Excelsa*); 2) *Araucariaceae* (*Aghatis Robusta*); 3) *Cupressaceae* (*Juniperus Sabina*); 4) *Podocarpaceae* (*Podocarpus Neriifolius*); 5) *Taxodiaceae* (*Sequoia Gigantea*).¹⁷

Las coníferas están distribuidas en ambos hemisferios, algunas familias y géneros predominan en vastas regiones, así la familia *Pinaceae* presenta un gran número de géneros y especies formando amplias masas boscosas en el Hemisferio Norte, o la familia *Araucariaceae* que está más extendida en el Hemisferio Sur. Aunque como se ha señalado sólo cinco de las siete familias de coníferas sintetizan terpenos resinosos, y sólo algunos miembros de las *Pinaceae* y las *Araucariaceae*, lo hacen en copiosas cantidades.¹⁸

Estas resinas de las coníferas, se caracterizan por tener una fracción volátil grande (del orden del 20 a 50 % de su composición), en la que predominan los monoterpenos sobre los sesquiterpenos. La mayoría de ambas clases de terpenos lo hacen en su forma hidrocarbonada, presentando trazas de formas oxigenadas en su composición. En condiciones de la naturaleza, los monoterpenos se volatilizan con diferente grado de velocidad, impregnando el ambiente de los bosques de coníferas de la fragancia de estos aromas. La fracción terpénica no volátil de las coníferas está formada principalmente de ácidos diterpénicos. Esta fracción no volátil, es la que incrementa la viscosidad de las resinas durante su secreción; cabe la posibilidad de que el fluir de las resinas atrape a insectos y otros animales de pequeño tamaño que visiten el árbol. Si este conjunto (o la resina de manera aislada) perdura en el tiempo por una conservación adecuada, tendríamos una resina fosilizada, que actuaría de cápsula del tiempo de los seres

atrapados en su seno. Grandes acumulaciones de resina fosilizada son componentes significativos de algunos yacimientos de carbón e incluso de petróleo (Figura 1. 15).



Figura 1. 15. Resina petrificada encapsulando a un insecto y resina fósil almacenada junto a carbón sub-bituminoso.

Los diterpenos de las resinas de coníferas se caracterizan por tres tipos principales de esqueleto (tipos **Abietano**, **Pimarano** y **Labdano**, vistos en la Figura 1. 7), cuya composición cuantitativa varía en las diferentes familias de coníferas. Los ácidos diterpénicos de los tipos Abietano y Pimarano (por ejemplo, los ácidos abiético y pimárico), son más abundantes en las resinas de las *Pinaceae*, permaneciendo relativamente fluidas y no polimerizadas. Sin embargo, las resinas con ácidos tipo Abietano, a veces pueden llegar a solidificar y dar una superficie dura, probablemente como resultado de un precursor de abietadieno dimerizado.

Por otro lado, las resinas ricas en ácidos **tipo Labdano**, (como los ácidos comúnicos, objeto de estudio de esta Tesis), pueden contener dienos conjugado que fácilmente polimerizan. Los compuestos diterpénicos tipo Labdano son los constituyentes principales de la familia de los cedros (*Cupressaceae*). Las resinas de la familia araucano (*Araucariaceae*), tienen en su composición los tres tipos esqueléticos anteriores, siendo la gran cantidad del labdano presente el ácido agático, en el *Agathis australis* ó Kauri del Hemisferio Sur por ejemplo, el responsable en la producción de copales muy duros (teniendo en su composición cantidades importantes de ácido sandaropimárico). En las *Cupressaceae*, *Podocarpaceae*, y *Taxodiaceae*, un reordenamiento molecular por oxidaciones metabólicas de sus terpenos, conduce a la formación de los diterpenos fenólicos como ferruginol y totarol, en su composición.

Como curiosidad decir, que la resina contemporánea por excelencia, también conocida como oleoresina, que se encuentra en nuestras latitudes, es la resina alpina de las coníferas del género *Pinus* que es rica en abietanos. De ésta se puede extraer un componente sólido, conocido como colofonia o pez rubia, y un extracto líquido, llamado aguarrás o esencia de trementina, muy utilizados ambos en la industria (Figura 1. 16).

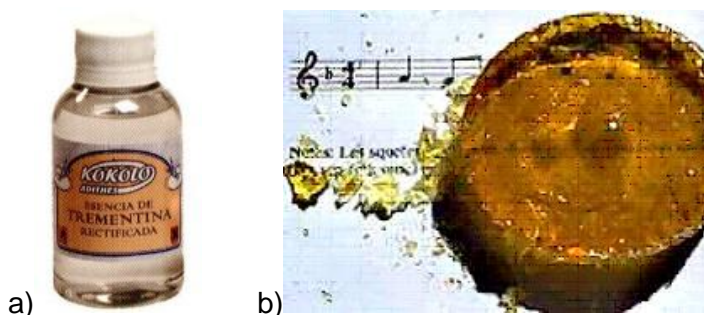


Figura 1. 16. a) Componente líquido de resina alpina. Uso industrial de la esencia de trementina en arte de la pintura y composición química principal de monoterpenos; b) Componente sólido de resina alpina. Uso industrial de la colofonia (por ejemplo, en el arte de la música para frotar las crines del arco del violín).

Las **Angiospermas** por otro lado (ver Apéndice IV), son una división o filo (*Angiospermae*) que contiene las plantas con flor. Son plantas cormofitas, es decir, con tejidos y órganos perfectamente diferenciados. Tienen flores que producen semillas encerradas y protegidas por la pared del ovario (carpelos) que posteriormente se convierte en fruto. Las angiospermas pueden ser plantas herbáceas, arbustivas o arbóreas. Las angiospermas se dividen en dos grupos de plantas: las monocotiledóneas y dicotiledóneas, fácilmente diferenciables gracias a una serie de características tales como el número de cotiledones en el embrión, tipo de raíz, tipo de hojas, número de piezas florales, crecimiento del tallo, etc. Ejemplos de esta división son la amapola, la margarita, el manzano, el rosal, el naranjo, el fresno, el abedul, la acacia, la vid,... . Se postula que las Angiospermas surgieron en el Cretácico temprano (hace 135 millones de años, Figura 1. 17) y actualmente dominan en la mayoría de los ecosistemas de la Tierra. Constituyen el grupo más diverso del Reino *Plantae*, contando con alrededor de 260.000 especies en su seno. Las resinas producidas por este tipo de plantas, ricas en monoterpenos y diterpenos, se produce principalmente por las angiospermas leñosas, es decir, en los árboles florales y arbustos, pero también se producen en algunas hierbas. Las cantidades más abundantes se producen en los troncos de los árboles, especialmente aquellos de los climas tropicales y subtropicales.

De manera muy general se podría decir que, las **resinas fósiles halladas en Europa** se creen procedentes de las ***Pinaceae*** y de las ***Araucariaceae*** antiguas (incluso de las ***Burseraceae***) y, las halladas en **Oceanía** son derivadas de la familia de las ***Aghatis Australis (Araucariaceae)***. Las **resinas fósiles de América y África** están más relacionadas con las Angiospermas, más concretamente con el género más moderno de las ***Hymenaea*** (orden *Fabales*).

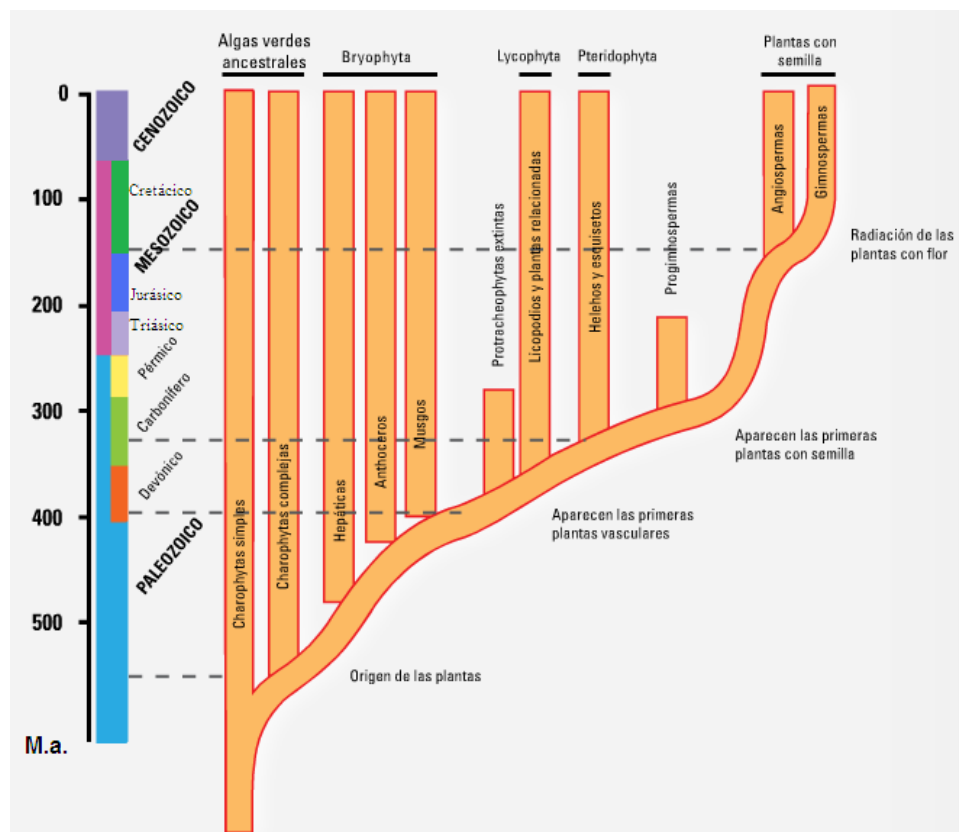


Figura 1. 17. Posición de las Gimnospermas y las Angiospermas en el Reino *Plantae*, a lo largo de las eras geológicas.¹⁹

1.6. Composición cualitativa de las resinas fósiles.

Los exudados de las plantas resinosas típicamente de naturaleza terpénica, como ya se ha señalado, son susceptibles de sufrir un proceso de maduración a lo largo de los periodos geológicos, fosilizando. Sin embargo, el proceso de **fosilización de las resinas** difiere en gran medida del resto de partes de la planta. La principal diferencia consiste en que las resinas fósiles sí conservan materia o moléculas orgánicas en su estructura. No todas las resinas fosilizan (dependen de su composición molecular terpénica con grupos funcionales susceptibles de ello), pero las que lo hacen producen depósitos formados a partir de polimerizaciones de dos o más monómeros de la resina original, formando complejos compuestos de alto peso molecular. La gran mayoría de las resinas fósiles se puede decir, que derivan de **polímeros de naturaleza terpénica**, y en menor medida fenólica.

Tras millones de años de maduración, el ámbar y las resinitas han llegado hasta nuestros días formadas por dos fracciones: una fracción que es insoluble en solventes orgánicos y compuesta por un entramado polimérico, y otra fracción soluble compuesta por pequeñas moléculas orgánicas, oligómeros y polímeros solubles, atrapada en la primera.^{20,21}

Los componentes de la fracción soluble e insoluble de las resinas fósiles han sido analizados por una notable variedad de técnicas, que incluyen principalmente la resonancia magnético nuclear (RMN),^{22,23} por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transfer Infrared Spectroscopy*),^{24,44} espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-V)²⁵ y principalmente, por cromatografía de gases conjunta con espectroscopia de masas (GC-MS).^{21, 26, 43} Ya en una época más reciente, los componentes del ámbar han sido analizados a través de la espectroscopia Raman.^{27,28,29}

Los estudios de Mills *et al.* (1984),⁴⁵ sobre la composición de la parte soluble e insoluble del ámbar del Báltico por GC-MS, indican que la resina fresca debió haber contenido una **alta proporción de ácidos comúnicos y comunoles**, este último seguramente esterificado con succinato o hemisuccinato, junto con ácido agático, pimaradienos y ácidos abietadienos. En este trabajo se muestra tabulado la identificación de la múltiple y compleja composición de componentes secundarios que poseen ambas fracciones, que muestran los cromatogramas. Ésta es a su vez la limitación de dicho trabajo y del uso de la técnica GC-MS, ya que sólo permite estudiar los componentes volátiles o volatilizables de la fracción soluble, lo que representa una pequeña porción del material orgánico presente en el ámbar y en las resinas fósiles. Estos autores, remarcan que los ácidos deshidrogenados y los diácidos posiblemente no son componentes originales y son fruto de reacciones posteriores durante el proceso de maduración. También indican que debieron de estar presentes una cantidad suficiente de monoterpenos, mayormente α -pineno y β -pineno, para permitir a la resina fluir en sus primeros momentos de secreción. La polimerización ligera (lineal o bidimensional) de los labdatrienos habría comenzado casi a la vez de la secreción de las resinas y, probablemente en pocas semanas o meses los grumos de resina se habrían transformado en una forma madurada endurecida. No explican la presencia de ácido succínico en el ámbar del Báltico, achacándolo a que posiblemente estuviera presente en las resinas antiguas (no lo está en las actuales) como hecho más probable, o sea fruto de oxidaciones durante el proceso de maduración.

Una vez que la primera maduración hubiera sucedido, esta forma inicial endurecida sería muy resistente a la efectos del aire, el agua y la acción bacteriana, y fácilmente

podría sobrevivir durante decenas de millones de años, tiempo necesario para el proceso lento de polimerización de entrecruzamiento tridimensional, isomerizaciones parciales, y tal vez esterificaciones, por reacciones térmica. **Estos autores [Mills *et al.*] sugieren que no ha debido tener lugar reacciones inusuales o de condiciones drásticas de calor o irradiación UV ni son necesarias condiciones más severas de condiciones drásticas de calor ni radiaciones ultravioletas, para desencadenar la polimerización o el cambio a la composición actual del ámbar y que ha tenido que ser un proceso lentísimo.** En la discusión de este artículo, se concluye que la polimerización y el proceso de envejecimiento son, aparte de la influencia que pueda tener la presencia o no del ácido succínico en succinitas, exactamente como puede ocurrir hoy día en las resinas de las *Aracauriaceae*, las cuales contienen una gran proporción de compuestos de la familia de los labdatrienos, mientras que es bastante improbable que alguna de las reacciones de maduración propias de la fosilización, sucedan con las resinas de las especies contemporáneas y modernas del género *Pinus*, especies con un alto contenido en abietanos. Concluyen postulando que las fuentes de ámbar han debido de ser plantas con una química más parecida al género moderno de *Aghatis* que al género *Pinus*.

Otro trabajo interesante del que merece destacar su contenido es el de Grimalt *et al.*,³⁰ sobre la composición molecular de diferentes tipos de ámbar con diferente datación (desde el Cretácico Superior hasta el Holoceno) y origen geográfico (Rep. Dominicana, Filipinas, Canadá Israel, Nueva Zelanda [resinita Brunner del Eoceno y resina Kauri del Holoceno] y Chile), con la característica de no tener afinidades botánicas entre ellas (procedentes unas del género *Aracauriaceae* y otras del género *Hymeneae*), pero si buscando la afinidad de la composición. Para el estudio del ámbar bruto, utilizaron las técnicas de IR, CP/MAS ¹³C-RMN, para el análisis molecular la cromatografía GC-MS. Del este análisis molecular y espectroscópico de estas resinitas en bruto, se desprende que son los diterpenos los componentes predominantes de las muestras consideradas. La composición elemental y la espectroscopia en estado sólido usadas, no indican gran diferencia entre las muestras, pero el análisis de los componentes individuales de la fracción soluble (por GC-MS) muestran una composición diferente en cada caso. Así, el diterpeno dominante en la resina del Kauri australiano es el dimetil agatato, el sandaracopimarato en el extracto metilado de la copalita filipina, metil dehidroabietano en la resinita Brunner (extraída en la costa oeste de la Isla Sur de Nueva Zelanda), por citar algunas de las muestras de este estudio. Estos cambios de composición están en correspondencia directa con la composición de la resina extraída de las especies de plantas superiores de las muestras fósiles relacionadas en el trabajo de Grimalt *et al.* Los extractos de las resinas fósiles de la República Dominicana, Israel y Canadá, están compuestas de mezclas complejas sin que predomine una estructura simple.

1.7. Clasificación de las resinas fósiles.

Debido a la gran variedad cualitativa de resinas fósiles existentes a lo largo de la Geosfera, siempre se ha hecho complicado establecer una clasificación de éstas. La existencia de distintos grupos de resinas fósiles con afinidades botánicas o geográficas más específicas ha sido tratada en la bibliografía,^{31, 32} pero sin acotar ninguna clasificación específica requerida por algún autor.³³ La ordenación basada en el origen botánico de las resinitas,³⁴ no es del todo completa ya que esta idea lleva un alto nivel de incertidumbre concerniente al origen botánico de gran número de resinitas, a los efectos de maduración de las resinitas dependiendo de su entorno y a las afinidades existentes

entre resinas modernas de muy diferentes especies, pero no obstante, puede servir como base complementaria para el conocimiento de las resinas fósiles.

La estructura y composición de las diferentes resinas fósiles dependerán de la estructura y composición de la resina original y, de la Edad y condiciones físicas del entorno de maduración de la resinita, por lo que es más apropiado describir los cambios estructurales en función de la maduración que de la Edad Geológica.

La clasificación más extendida y completa en la actualidad, aunque no aceptada totalmente de manera universal, es la propuesta por Anderson *et al.*,¹ basada en características químicas estructurales en diferentes resinitas, de sus estudios previos con la técnica analítica de Py-GC-MS,³⁵ permite con una base lógica, la comparación de los diferentes ámbares para el propósito de las discusiones científicas. En esta ordenación se intentó minimizar en lo posible, el efecto de los cambios estructurales por el diferente grado de maduración de las resinitas. Este sistema de clasificación aparece resumido en la Tabla 1. 3 y desde el punto de vista químico en la Figura 1. 18.

Clase I	La estructura macromolecular de todas las resinitas de la Clase I deriva de polímeros de diterpenos labdanoides, incluyendo ácidos carboxílicos y, en menor medida, alcoholes e hidrocarbonados de estos diterpenos. <i>Resinas modernas equivalentes más cercanas:</i> (incluyendo Clases Ia, Ib e Ic) Varios copales, especialmente copal de Manila (Filipinas), Pontianak (Indonesia), Resina del Kauri, del Sándaro, Copal brasileño, Copal del Congo. <i>Afinidad botánica más probable:</i> <i>Aracauriaceae</i> (<i>Aghatis</i>), <i>Leguminosae</i> (<i>Hymenae</i> , <i>Copaifera</i>), <i>Cupressaceae</i> , <i>Taxodiaceae</i> y otras.	
	Clase Ia	Derivadas de ó basadas en polímeros y co-polímeros de diterpenos labdanoides que tienen la configuración <i>regular</i> [1S, 4aR, 5S, 8aR] ó (1S-[1 α , 4a α , 5 α , 8a β]), normalmente incluyendo, pero no limitados, a ácido comúnic y comunol, e incorporando cantidades significativas de ácido succínico, probablemente como agente de entrecruzamiento de las cadenas del polímero. <i>Ejemplos:</i> Sucinita (Ámbar Báltico) y algún otro ámbar europeo.
	Clase Ib	Derivadas de ó basadas en polímeros y co-polímeros de diterpenos labdanoides que tienen la configuración <i>regular</i> [1S, 4aR, 5S, 8aR] ó (1S-[1 α , 4a α , 5 α , 8a β]), normalmente incluyendo, pero no limitados, a ácido comúnic, comunol y biformeno (e isómeros relacionados). El ácido succínico está ausente. <i>Ejemplos:</i> Resinitas de Nueva Zelanda, Resinitas del carbón marrón Victoriano (Australia) y algún otro.
	Clase Ic	Derivadas de ó basadas en polímeros y co-polímeros de diterpenos labdanoides que tienen la configuración <i>enantiomérica</i> [1S, 4aS, 5R, 8aS] ó (1R-[1 α , 4a β , 5 β , 8a α]), incluyendo pero no limitado a ácido ozóico, ozol y biformenos enantiómeros (e isómeros relacionados) y/o zanzibárico. <i>Ejemplos:</i> Resinitas de México y de la República Dominicana, algunas resinitas africanas (Zanzibar [Tanzania] y Kenia)
Clase II	Derivadas de ó basadas en polímeros de sesquiterpenoides hidrocarbonadas, especialmente cadinenos e isómeros relacionados. <i>Ejemplos:</i> Resinitas de Utah (EE.UU.) y algunas resinitas de Indonesia. <i>Resinas modernas equivalentes más cercanas:</i> "Damar" <i>Afinidad botánica más probable:</i> <i>Dipterocarpaceae</i> (<i>Shorea</i>)	
Clase III	Poliestireno natural (fósil) <i>Ejemplos:</i> Ciertas resinitas de Nueva Jersey (EE.UU.), algunas resinitas alemanas (Siegburitas) <i>Resinas modernas equivalentes más cercanas:</i> Storax (también llamado Styrax) <i>Afinidad botánica más probable:</i> <i>Hammeliaceae</i> (liquidamber)	
Clase IV	La estructura fundamental característica, aparentemente no es polimérica, incorporando especialmente sesquiterpenoides basados en esqueletos carbonados de cedranos. <i>Ejemplos:</i> Resinitas de Bovey-Tracy (Sudoeste Reino Unido), Resinitas de Moravia (República Checa) <i>Resinas modernas equivalentes más cercanas:</i> Desconocido <i>Afinidad botánica más probable:</i> Desconocido	
Clase V	Diterpenoides no poliméricos de ácidos carboxílicos, especialmente basados en esqueletos de abietanos, pimaranos e iso-pimaranos. <i>Ejemplos:</i> Copalita Highgate, Settlingite <i>Resinas modernas equivalentes más cercanas:</i> Resinas pinaceas en general <i>Afinidad botánica más probable:</i> <i>Pinaceae</i>	

Tabla 1. 3. Sistema de Clasificación de Resinas Fósiles propuesto por Anderson *et al.*³⁶

Dentro de la filosofía de este sistema, las resinitas son definidas como sólidos, materiales orgánicos discretos hallados en carbón y otros sedimentos macroscópicos o,

formas microscópicas, las cuales derivan de las resinas de las plantas superiores. Esta definición excluye, principalmente a las ceras parafínicas y materiales relacionados con las formas lípido-resinas ó resinas cerosas, referidas en la literatura,³⁷ y materiales orgánicos derivados de resinas, pero dispersados a nivel molecular, esto es, ya no existen en la forma del cuerpo discreto observable. Hace referencia a resinitas que han perdurado en la Geosfera y que se sabe que han aparecido en más de un depósito, y no atiende a la procedencia geográfica de las resinitas. En un primer momento, esta división propuesta atendía a cuatro clases de resinas fósiles, pero en trabajos posteriores Anderson *et al.*, ampliaron la clasificación a una quinta clase,³⁸ así como la reestructuración de la Clase I.^{39,40}

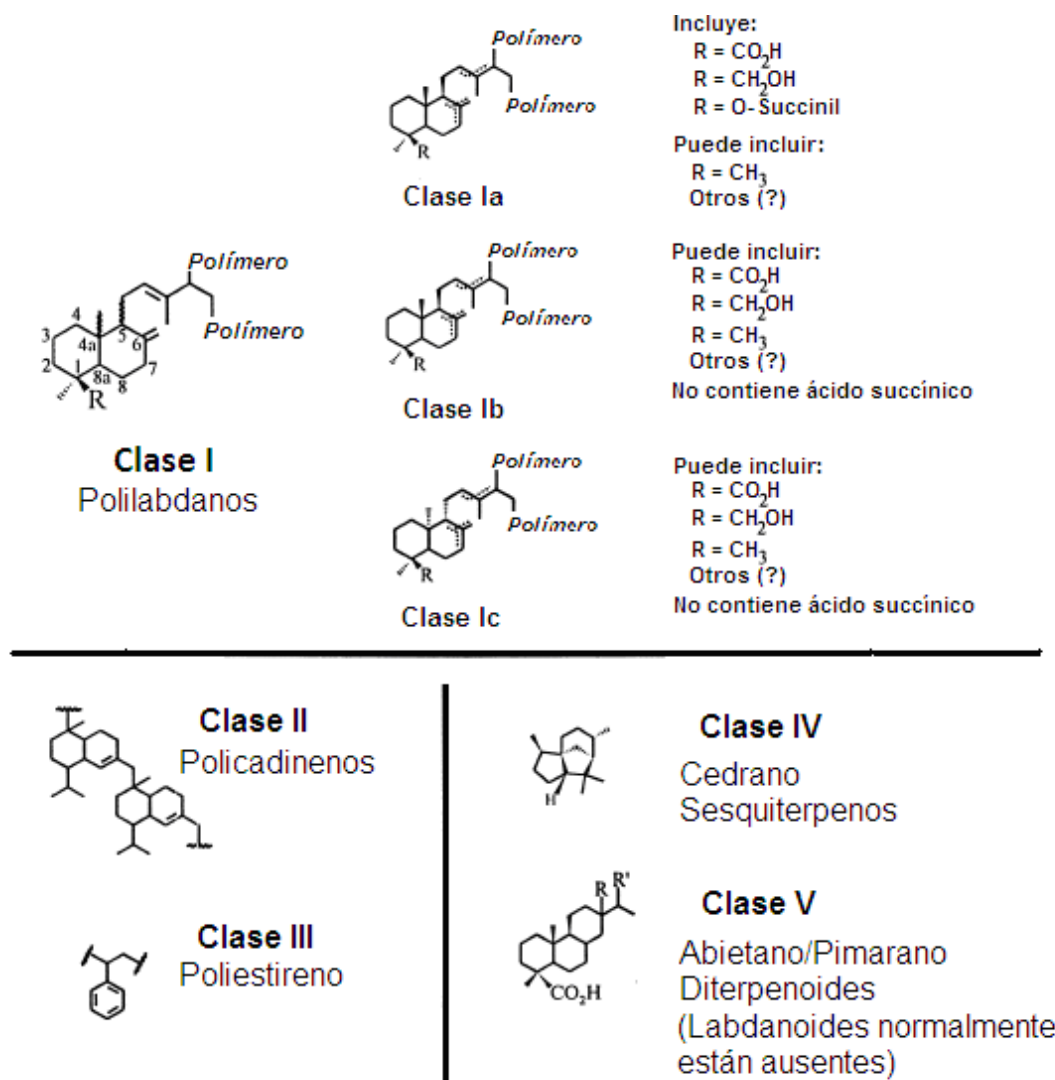


Figura 1. 18. Representación esquemática del sistema de clasificación de las resinas fósiles propuesto por Anderson *et al.*³⁶

En los siguientes apartados se trata más en profundidad a las resinitas de la Clase I, tanto en sus características, como en su proceso de maduración. Para el resto de Clases de resinitas, en cuanto a sus características y maduración remito a los Apéndices V y VI, respectivamente.

1.8. Resinitas Clase I.

Las resinitas Clase I son las más abundantes en la Geosfera, sin duda son el tipo de resina fósil sobre las que más se ha escrito,^{22, 41-46} siendo además el objeto de estudio del presente trabajo. Las resinas modernas basadas en estos compuestos son producidas, a menudo en cantidades significativas, por una serie de familias de plantas, incluyendo, pero no de manera restringida a: *Araucariaceae*, *Leguminosae* y *Cupressaceae*.^{44, 47-51}

En esta clasificación se establece que las resinitas de esta **Clase I** derivan de resinas basadas primariamente en **polímeros de ácidos carboxílicos diterpénicos tipo labdatrienos**, más concretamente de varios isómeros del ácido comúnic, ácido ozóico y/o ácido zanzibárico. Es importante dejar claro, que las resinitas Clase I no sólo derivan de resinas basadas totalmente en polímeros de estas especies, sino que, en todos los casos caracterizados, los **monómeros predominantes parecen ser estos ácidos carboxílicos de labdatrienos** también. Todas las resinitas de Clases I su vez contienen por lo menos una pequeña proporción de material no polimérico ocluido dentro de la estructura macromolecular, en cantidades y composición altamente variable, lo que hace que no sean moléculas útiles para propósitos de clasificación. Estas inclusiones son típicamente monoterpenos y diterpenos, siendo los primero más volátiles y que parece ser que se pierden de la estructura de las resinitas progresivamente durante la maduración con el tiempo.

Las oclusiones diterpénicas aparecidas, en general, están basadas en esqueletos de abietano y pimarano, pero también pueden incluir labdatrienos sin polimerizar. Los triterpenos pueden estar también presentes en cantidades pequeñas, pero la presencia de estos en la resinitas Clase I es un poco ambigua. También se ha sugerido que estas moléculas encerradas, las cuales son generalmente extraídas en solventes orgánicos en su estudio, actuarían primeramente como plastificantes naturales, o en las resinas frescas, podrían ayudar en el control de la viscosidad.

Acorde a los datos extraídos de la literatura y a los propios estudios de la serie Anderson *et al.*, se establecieron hasta tres formas de resinitas diferenciadas dentro de la Clase I, distinguiendo estas subclases como grupos discretos (Clases Ia, Ib y Ic). Las Clases Ia y Ib, derivan de resinas basadas en labdatrienos de la configuración regular (1S-[1 α , 4a α , 5 α , 8a β]) según nomenclatura sistemática, especialmente de varios isómeros del ácido comúnic (principalmente *trans*-, *cis*- e *iso*-, que veremos con detalle a continuación), a menudo parcialmente co-polimerizado con comunol y posiblemente con pequeñas cantidades de otros compuestos. Las resinitas Clase Ia se distinguen de la Clase Ib, en que las primeras incorporan cantidades significativas de ácido succínico en la estructura polimérica.⁵² La Clase Ia incluye a las resinas fósiles (pero no de una manera restrictiva) como la succinita (ámbar Báltico) y otras resinitas europeas relacionadas (ámbar en general), probablemente derivadas de una fuente botánica común. Por el contrario, las resinitas Clase Ib no contienen ácido succínico. En esta sub-clase Ib se incluyen las resinitas australianas, de Nueva Zelanda y algunas resinitas de América del Norte, entre otras.

Las resinitas Clase Ic derivan de las resinas basadas en los labdatrienos con la configuración alternativa enantiomérica (1R-[1 α , 4a β , 5 β , 8a α]) respecto de los ácidos comúnicos, especialmente ácido poliozóico y/o ácido polizanzibárico.

1.8.1. Estructura y estereoquímica de los diterpenos comúnicos derivados del esqueleto labdánico. Ácidos comúnicos.

Antes de proseguir con la maduración de la Clase Ia, abrimos un paréntesis para tratar más en profundidad los compuestos labdánicos, deteniéndonos en particular en la familia de los ácidos comúnicos para su mejor entendimiento estructural, ya que son los compuestos que se utilizarán en la parte experimental del presente trabajo.

Los primeros estudios relativos al descubrimiento de los diterpenos ácidos de la familia de los ácidos comúnicos, fueron llevados a cabo a principio de los años sesenta por Arya *et al.*,⁵³ así como posteriormente, tuvo lugar el esclarecimiento de su estructura.⁵⁴

La forma general de los **ácidos comúnicos** corresponde a la de los **ácidos diterpenos bicíclicos**, respondiendo al **esqueleto de los labdanos** (ver Figura 1. 19), con un doble enlace exocíclico entre los carbonos 8 y 17, y con dos dobles enlaces conjugados en la cadena alifática que nace en el carbono numerado como 9 (según numeración estandarizada). Dependiendo de la distribución de estos dobles enlaces conjugados, tendremos las formas *iso-* (*mirceo-*), *cis-* ó *trans-*.

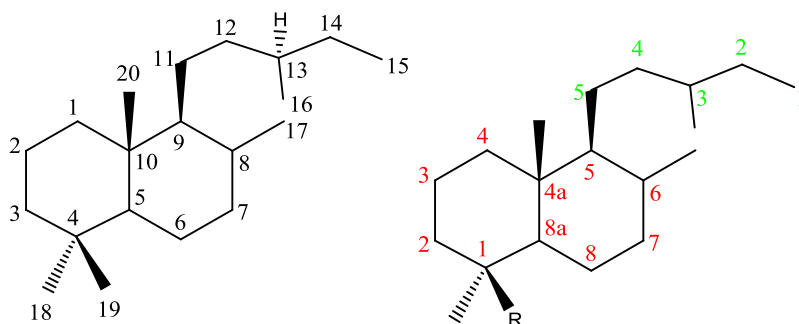


Figura 1. 19. Izquierda: Estructura del esqueleto de los labdanos. La numeración es la estandarizada para este tipo de esqueletos, basado en la nomenclatura común, con independencia de que en la posición 4, haya o no grupos funcionales. Derecha: Estructura del esqueleto de los labdanos, pero con la numeración empleada para la nomenclatura sistemática IUPAC.

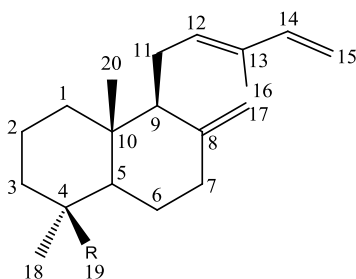
Los ácidos comúnicos no son comerciales actualmente (son muy sensibles a los ácidos y polimerizan con excesiva facilidad, siendo su cristalización una tarea ardua difícil. Su manejo, se hace más fácil, si ésta tiene lugar con su forma esterificada, por ejemplo, el metil éster), por lo que para las investigaciones llevadas a cabo en la bibliografía (y para esta tesis doctoral), se han tenido que extraer directamente de las plantas directamente al no ser comerciales. En el Hemisferio Norte, estos diterpenos comúnicos han sido extraídos tradicionalmente a partir de la familia de las *Juniperus*, mientras que la extensa bibliografía para estos compuestos generada en el Hemisferio Sur (referida a la forma enantiomérica ozóica), en particular en Australia, han partido de las oleorresinas de plantas como la *Aghatis Robusta* (Pino Dudanthu), para la extracción de estos diterpenos ácidos.⁵⁵

La nomenclatura de los diterpenos cíclicos es una tarea bastante complicada, ya que basarse en las reglas de la IUPAC hace que se asignen nombres interminables. La IUPAC también permite en estos casos, basarse en una nomenclatura común derivada del esqueleto del diterpeno pertinente, que puede hacer simplificar bastante el nombre de los comúnicos que utilizaremos en el presente trabajo. Para una discusión más completa

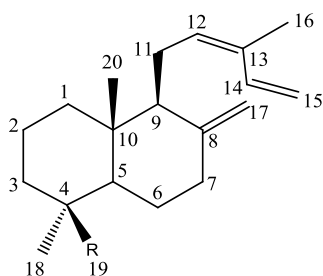
sobre este hecho remito al trabajo “*The common and systematic nomenclature of cyclic diterpenes*” de J. W. Rowe.⁵⁶

Para el diterpeno con nombre común aceptado de ácido *trans*-comúnico, el nombre sistemático asignado sería el Ácido 1-naftalenecarboxílico, decahidro-1,4a-dimetil-6-metilene-5-(3-metil-2,4-pentadienil-[1S-(1 α ,4 α ,5 α ,(*E*),8 α β)]), basado en el anillo de naftaleno. También como nombre sistemático, partiendo del esqueleto de labdatrieno, se puede nombrar como ácido 8(17), *E*-12,14-labdatrien-19-oico. Para el caso de su forma alcohólica, el nombre común es comunol y el nombre IUPAC, [(1S,4aR,5R,8aR)-1,4a-dimetil-6-metilene-5-[(2*E*)-3-metilpenta-2,4-dienil]-3,4,5,7,8,8a-hexahidro-2H-naftalen-1-il]metanol ó 8(17),*E*-12,14-labdatrieno-19-ol.

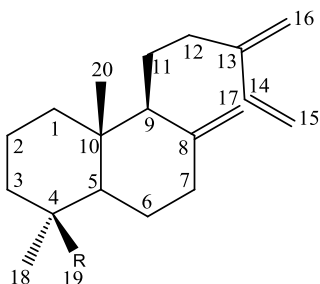
Por simplicidad, para el presente trabajo, utilizaremos los nombres comunes de esta familia de compuestos, siempre que sea posible y no lleve a ninguna ambigüedad. En la siguiente Figura 1. 20, aparecen las representaciones moleculares de los tres isómeros con los que trabajaremos en el presente trabajo: ácido *trans*-comúnico [ácido 8(17),*E*-12,14-labdatrien-19-oico], ácido *cis*-comúnico [ácido 8(17),*Z*-12,14-labdatrien-19-oico] y ácido *iso*-comúnico [ácido labda-8(17),13(16),14-trien-19-oico], en sus diferentes formas reducidas y con sus nombres comunes.



Dobles enlaces conjugados en disposición *trans*-.
 R = CH₃, *trans*-biformeno
 R = CH₂OH, *trans*-comunol
 R = COOH, ácido *trans*-comúnico
 R = COOMe, *trans*-comunato de metilo



Dobles enlaces conjugados en disposición *cis*-.
 R = CH₃, *cis*-biformeno
 R = CH₂OH, *cis*-comunol
 R = COOH, ácido *cis*-comúnico
 R = COOMe, *cis*-comunato de metilo



Dobles enlaces conjugados en disposición *iso*-.
 R = CH₃, *iso*-biformeno
 R = CH₂OH, *iso*-comunol
 R = COOH, ácido *iso*-comúnico (ácido *mirceo*-comúnico)
 R = COOMe, *iso*-comunato de metilo (*mirceo*-comunato de metilo)

Figura 1. 20. Representaciones moleculares de los tres isómeros comunes que se utilizarán en la presente Tesis doctoral.

Cabe destacar como curiosidad, que el prefijo “**mirceo**”, utilizado también como sinónimo en el ácido *iso*-comúnico, procede de la similitud de la disposición de los dobles enlaces conjugados, respecto del mirceno (ver Figura 1. 21).

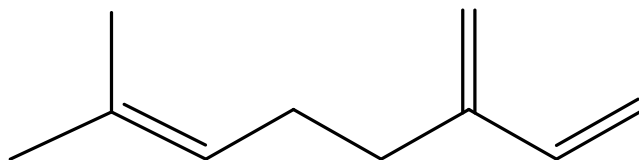


Figura 1. 21. Molécula de Mirceno (7-metil-3-metilene-1,6-octadieno).

1.9. Maduración de las Resinitas Clase I.

Una vez se ha visto la clasificación más utilizada para referirse a las resinas fósiles establecida por Anderson *et al.*, podemos referirnos de manera más precisa a cómo maduran las diferentes Clases de resinitas, centrándonos en la Clase I, y remitiendo al Apéndice VI, para el resto de Clases de esta clasificación.

Las resinitas Clase I, como ya trataba en el apartado anterior de la Clasificación, y basándose en los datos de la técnica de análisis **Py-GC-MS (Pyrolysis–Gas Chromatography–Mass Spectrometry)**, ver Figura 1. 22), se establecen que derivan típicamente de co-polímeros de esqueletos labdanoides en sus formas carboxílicas, alcohólicas e hidrocarbonadas, teniendo como precursores especialmente a los isómeros estructurales del **ácido comúnico, del comunol y del biformeno**, (ó en diferentes formas enantioméricas tales como los isómeros estructurales del ácido ozóico, según la subclase como hemos visto), incorporándose a la estructura polimérica y favoreciendo seguramente el endurecimiento de la resina original.³⁵

Esta técnica analítica de pirólisis es una técnica muy válida para poder reconocer por la mera presencia de ciertas porciones moleculares, de qué Clase de resinita se trata, además de por la presencia de dimetil succinato, **pero siempre en la dirección resina en conjunto hasta llegar a sus partes estructurales, es decir, al revés de lo que se pretende en la presente Tesis doctoral.**

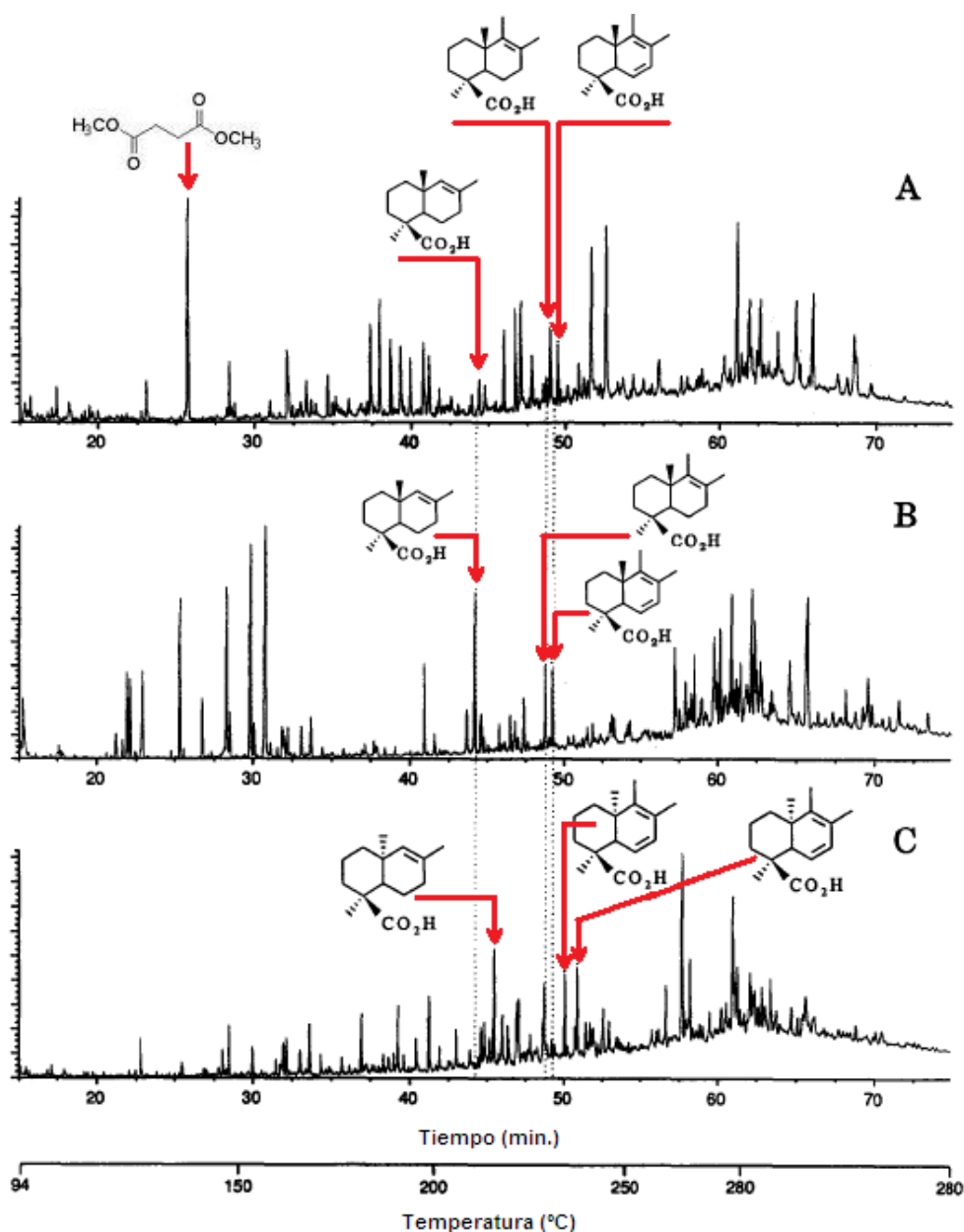


Figura 1. 22. Comparación del cromatograma iónico total obtenido por pirólisis de muestras de resinitas Clase Ia, Ib y Ic, para mostrar la diferenciación clara de estas resinitas por la técnica analítica de Py-GC-MS. Muestras: A) Clase Ia, succinita de región del Báltico; B) Clase Ib, resinita de carbón de la región de Victoria, Australia; C) Clase Ic, resinita de Zanzibar, Tanzania. $T_{\text{pirólisis}} = 480^{\circ}\text{C}$, para las tres muestras. En esta comparación cromatográfica se muestra los diferentes “trozos” isómeros (ácidos hidronafténicos) que distinguen a las Clases Ia y Ib, de la Clase Ic, tras la pirólisis de las resinas fósiles.³⁵

La polimerización inicial de estos compuestos se piensa que ocurre primeramente, a través de los grupos olefínicos terminales localizados en un **extremo de la cadena lateral del labdanoide monómero** (donde se presentan el **dieno conjugado**), predominando la adición 1,2- por impedimento estérico (ó adición 14,15- si atendemos a la nomenclatura común, según Figura 1. 19), resultando la formación de un polímero de estructura general, 14,15-polilabdatrieno, como el ilustrado en la Figura 1. 23. Me referiré a esta fase como la “**polimerización inicial**”. Esta polimerización inicial de los labdatrienos parece ser que tienen lugar casi a la vez que las resinas son segregadas por las plantas o en las primeras semanas (o meses) desde que son expuestas al exterior, no

haciendo falta, según estos autores, condiciones muy drásticas de calor, ni gran exposición a rayos solares, ni reacciones inusual, para que la polimerización comience a tener lugar.

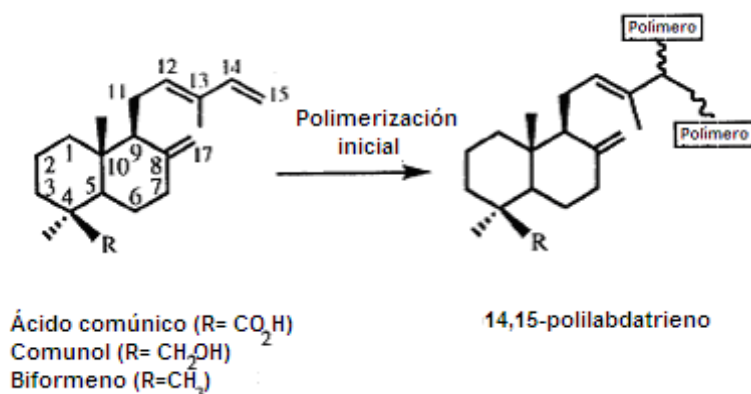


Figura 1. 23. Polimerización inicial de los labdatrienos.⁴⁷

El ácido comúnico (en su forma *trans*- y *cis*-), tiene como grupos funcionales susceptibles de reacción, un dieno conjugado, un doble enlace exocíclico y un grupo carboxílico. La adicción preferente a los carbonos del dieno en 1,2- terminal está apoyada en aspectos bibliográficos, de los estudios del **ácido dudántico** (polímero aislado del *Agathis Robusta* [Kauri], del que a continuación se tratará más en detalle), del **ácido dudantólico** (lo que parece ser un policomúnico mezcla de varios isómeros) y de ácido policomúnico (Carman *et al.*).^{47,48,55}

El ácido dudántico aislado posee una $T_f = 230\text{--}235^\circ\text{C}$, su forma de metil ester tiene un peso molecular de 18000 y aparenta tener la misma estructura que un policomúnico (mezcla de isómero *trans*- y *cis*-). Su concentración en la resina fresca del *Agathis Robusta* es del orden del 1%, tras un año de maduración es de un 10%, aumentando a 20% en la resina envejecida cuatro años; sugieren estos autores que se trata de un policomúnico por sus experimentos, (entre otros espectroscópicos sobre los que no profundizan apenas y reconocen no tenerlo bien resuelto). Los experimentos descritos por Carman *et al.*, buscan comparar la ruta sintética de la polimerización del ácido *trans*-comúnico para comparar los resultados obtenidos con el ácido dudántico. En otros, los experimentos referenciados consistieron en reflujo de cuatro horas en presencia de HCl sin indicar temperatura y, otro bajo radiación UV dos días). En la comparativa del ácido dudántico y el policomúnico obtenido, indican la semejanza entre ambos y señalan que en el policomúnico obtenido el doble enlace exocíclico permanece en la estructura polimérica. Concluyen que la polimerización acontece a través de los dienos de la cadena lateral, pero preferentemente a través de la adicciones terminales C14-C15 (adicción 1,2- al dieno), anteponiéndose estas adicciones por impedimentos estéricos a adicciones C12-C13 ó C12-C15 (adicción 1,4- ó adicción 3,4- al dieno, ver Figura 1. 24). La proporción entre la adicción 1,2- y 1,4- sería de 80:20 (la vía 3,4- apenas se da).

Existen otros estudios más modernos de cálculos *ab initio*,⁵⁷ en el que se muestran las diferentes reacciones iniciales en las que polimerizan los labdatrienos monoméricos, en las que también se concluye como la ruta de la adicción C14-C15, está favorecida.

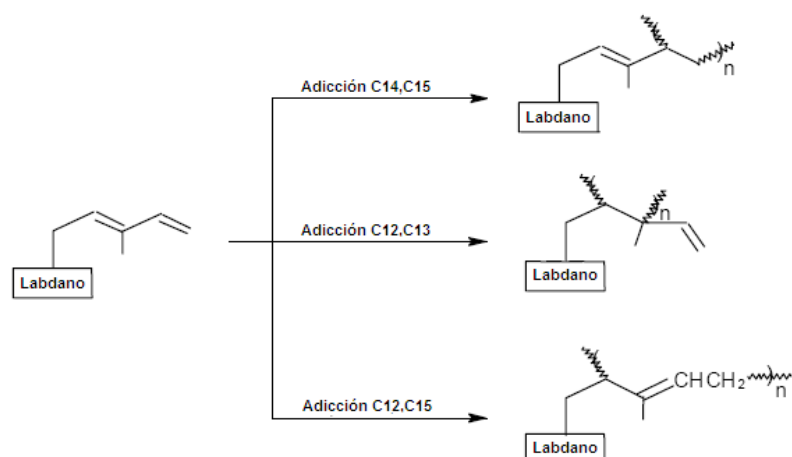


Figura 1. 24. Posibles esquemas de reacción en la polimerización inicial de los monómeros de los labdanos.

En referencia al ácido comúnicico en su forma *iso-* (*mirceo-*), éste es referenciado por Carman *et al.*,⁴⁸ pero no se encuentra en la bibliografía discusión alguna sobre qué camino puede seguir en su proceso de polimerización de manera aislada de manera específica. Sí se encuentra en la bibliografía,^{58,59} mencionado una forma natural de lo que parece ser el dímero del isómero *mirceo-*. Otro compuesto del que se hará referencia en el presente trabajo, fuera de la familia de los ácidos comúnicos, es el ácido sandaropimárico, del que encontramos sus primeras referencias de estudios hechos en resinas de la *Callistris Collumelaris* (de la familia de las *Cupressaceae* originarias de Oceanía),^{48, 60} pero que al no poseer dobles enlaces conjugados susceptibles de polimerizar, no se tratan en este aspecto en la bibliografía.

Atrapados dentro de la red polimérica de las resinas fósiles, se encuentran además otros componentes no polimerizados, procedentes de la misma resina primaria, de los cuales predominan los abietanos y pimaranos.^{30,43,61,62} Los componentes no poliméricos de las resinas son fácilmente caracterizados por cromatografía de gases convencional debido a su alto grado de volatilidad y solubilidad intrínseca. Estos componentes de relativo bajo peso molecular se cree que actúan como disolvente fluido de los propios constituyentes de la base molecular.^{63,64}

El efecto más aparente y apreciable de la maduración de la estructura de las resinitas Clase I, que han sufrido por su enterramiento durante las Eras Geológicas, es el de la pérdida progresiva del doble enlace exocíclico (exometileno, C8-C17). Aunque esta reacción de maduración no ha sido establecida de una manera clara.

La disminución de la proporción de doble enlace exocíclico C8-C17, con la maduración sufrida por la resina fósil, se basa en los análisis de la resonancia magnética nuclear de ^{13}C (^{13}C RMN)^{44,65,66} y los estudios espectroscópicos de Raman e infrarrojo (IR).⁶⁷ La conjunción de los resultados arrojados por el uso de todas las técnicas nombradas en este apartado, nos permite dar una idea de la madurez de las resinitas Clase I, ya que se le considera la reacción dominante de la “maduración”, esto es, resinitas inmaduras, tienen grandes evidencias de doble enlace exocíclico en su estructura (apenas han reaccionado por la vía de este grupo funcional), mientras que las resinas fósiles consideradas de mayor madurez, pierden progresivamente el doble enlace exocíclico, desapareciendo virtualmente en resinitas muy maduras (lo que debe tenerse en cuenta, para no considerar a éstas fuera de la Clase I). Me referiré a esta segunda fase de la polimerización como “**polimerización de maduración**”. Durante ambos

proceso de iniciación y de maduración, gran parte de los terpenos más volátiles se evaporan quedando solo el rastro de aquellos que se han ido quedando atrapados en la estructura tridimensional. **Calor, presión, luminosidad y condiciones anaeróbicas** en algunos casos, parece ser que son los parámetros principales para que tenga lugar esta lenta transformación. En la Figura 1. 25, se pueden observar los mecanismos postulados en la literatura sobre los procesos de maduración, que consistirían en isomerizaciones, polimerizaciones intermoleculares y/o ciclaciones internas.

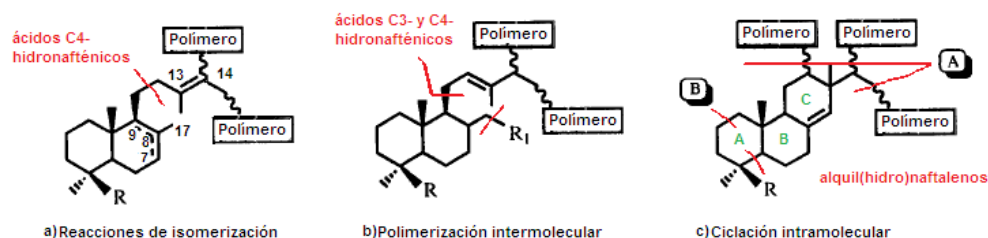


Figura 1. 25. Esquemas de maduración propuestos en la literatura; a) reacciones de isomerización; b) polimerizaciones intermoleculares (por el exometileno o doble enlace exocíclico); c) ciclaciones intramoleculares. Las líneas rojas trazadas difuminadas indican el lugar más probable de la rotura de la pirólisis.^{68, 69}

Al contrario de lo que sucede con la **polimerización inicial** que si está mejor caracterizada hoy en día, sólo unos pocos mecanismos han sido postulados para explicar la segunda etapa de **polimerización de maduración**, concernientes a cómo disminuye la existencia del doble enlace exocíclico en la estructura polimérica. **Se podría llegar a pensar en una relación tal que: polimerización inicial conduciría a copal (quedándose en unos primeros estadios de polimerización interna), mientras que una maduración más severa pudiera ser la responsable de crear el ámbar y el resto de resinitas más maduras, pero no está esclarecido del todo.**

Como se observa en la Figura 1. 25, los mecanismos de la maduración final resultan ser un poco inconsistentes entre ellos, esto es, incluyen el esquema de maduración de: a) isomerización del doble enlace,^{35, 70, 71} b) polimerización intermolecular,⁶⁶ c) polimerización intramolecular.^{65,66} Para un mejor entendimiento de estos esquemas, es necesario hacer un repaso de los datos bibliográficos que muestran las técnicas ¹³C-RMN, además de las mostradas anteriormente de Py-GC-MS, para ello remitimos a la Figura 1. 26 y Figura 1. 27. El efecto de la maduración en el contenido de olefinas de resinitas polilabdánoides es apreciable en las representaciones de ¹³C-RMN, en particular en la Figura 1. 27. Con el incremento de la madurez, la intensidad de la resonancia del metileno exocíclico (C8-C17) va perdiendo intensidad hasta incluso casi desaparecer en las muestras más maduras. Según Clifford et al.,^{36,69,72,73} esta apreciación directa puede ser atribuida a la fracción de labdánoides de alto peso molecular (esto es, los polimerizados), independientemente de la composición o el contenido de la fracción ocluida de bajo peso molecular. Estos autores hacen la reflexión más interesante acerca de hacia qué dirección transcurre la polimerización de maduración (referida particularmente por ellos a las resinitas Clase Ib), pero sin establecer un modelo totalmente completo, sólo a través de sugerir posibles rutas, a partir de los datos obtenidos por RMN y los compuestos resultantes de las pirólisis.

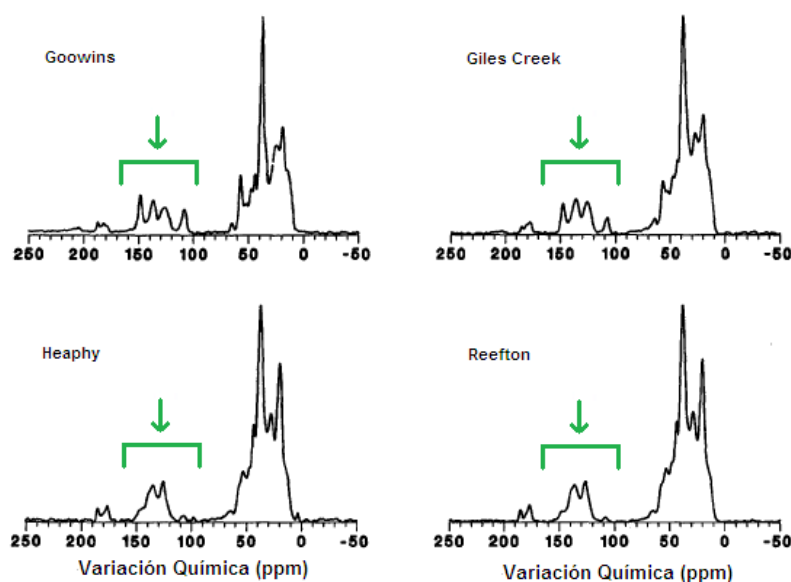


Figura 1. 26. Medidas de ^{13}C -RMN, de cuatro clases de resinitas Clase Ib, obtenidas de carbón de Nueva Zelanda. Los registros en la figura están dibujados en orden de menor madurez a mayor madurez (basados en la edad de los mismos carbones), esto es, Goodwins (lignito A) < Giles Creek (lignito B) < Heaphy (sub-bituminoso) ~ Reefton (sub-bituminoso).³⁵; **NOTA:** Los carbonos de ácidos carboxílicos resuenan típicamente en la región entre 190-165 ppm (más allá de > 190 ppm indicativo de cetonas); los carbonos olefínicos en la región 165-100 ppm (marcados en la figura); los carbonos alifáticos en la región 100-0 ppm.

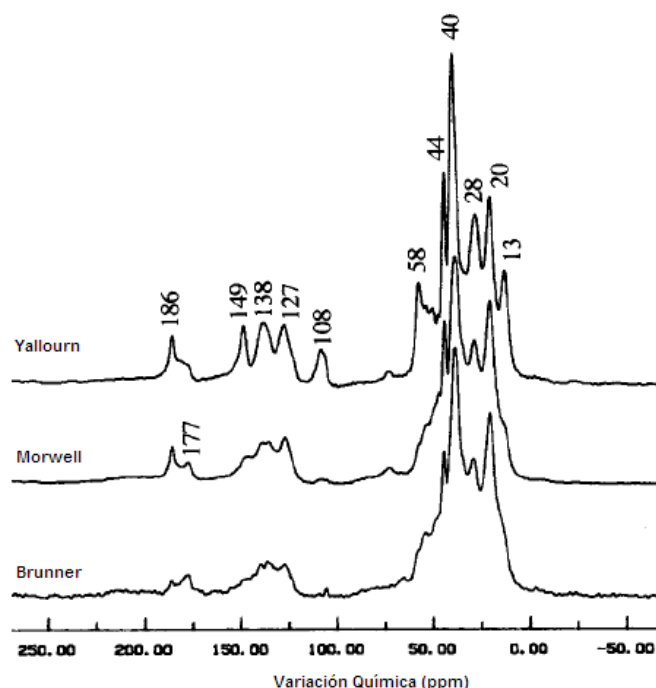


Figura 1. 27. Representación ^{13}C -RMN/CPMAS de tres resinitas Clase Ib.⁶⁹ Se aprecia como la intensidad de las bandas de los dobles enlaces exocíclicos van perdiendo intensidad, conforme la resinita tiene un grado de mayor madurez (Brunner > Morwell > Yallourn). **NOTA:** Los carbonos de ácidos carboxílicos resuenan típicamente en la región entre 190-165 ppm (más allá de > 190 ppm indicativo de cetonas); los carbonos olefínicos en la región 165-100 ppm (marcados en la figura); los carbonos alifáticos en la región 100-0 ppm.

Estos autores (Clifford *et al.*),^{72,73} establecen que las transformaciones estructurales de las resinitas Clase I, no se describen de manera totalmente adecuada por ninguno de los tres mecanismos descritos anteriormente, esto es, isomerización, polimerizaciones intermoleculares ó ciclaciones intramoleculares. Clifford *et al.*,^{72,73} indican que el mecanismo más probable de **polimerización durante la maduración es una combinación de los tres esquemas, pero acaecidos en conjunción con condensaciones del polímero inicial de la resinita y posibles reacciones de “desfuncionalización”**. Para esta aseveración, se basan en las dos tendencias de reacciones que extraen de sus estudios, 1) la depreciación de los carbonos olefínicos (C8-C17) en los polímeros de alto peso molecular de las resinitas, determinado por CPMAS ¹³C-RMN (estos estudios establecen que en las resinitas maduras 2 de cada 10 monómeros [diterpenoides] retienen su grupo metileno exocíclico en la posición original C8-C17), y 2) incremento en la abundancia relativa de alquil(hidro)naftalenos respecto a ácidos hidronafténicos en la pirólisis de resinas maduras procedentes de carbón sub-bituminoso. Basándose en estos estudios y en la proximidad de las cadenas olefínicas, como se muestra en la Figura 1. 28 por los trímeros de ácido comúnic, esto permitiría las reacciones intramoleculares, intermoleculares, así como las reacciones de ciclación de las cadenas laterales, dando lugar a una red multicíclica con un número de unidades monoméricas indefinidas. Otra conclusión interesante que arroja este estudio, es que la pérdida de solubilidad de la mayoría de resinas maduras, es debido a la condensación de los polilabdanoídes.

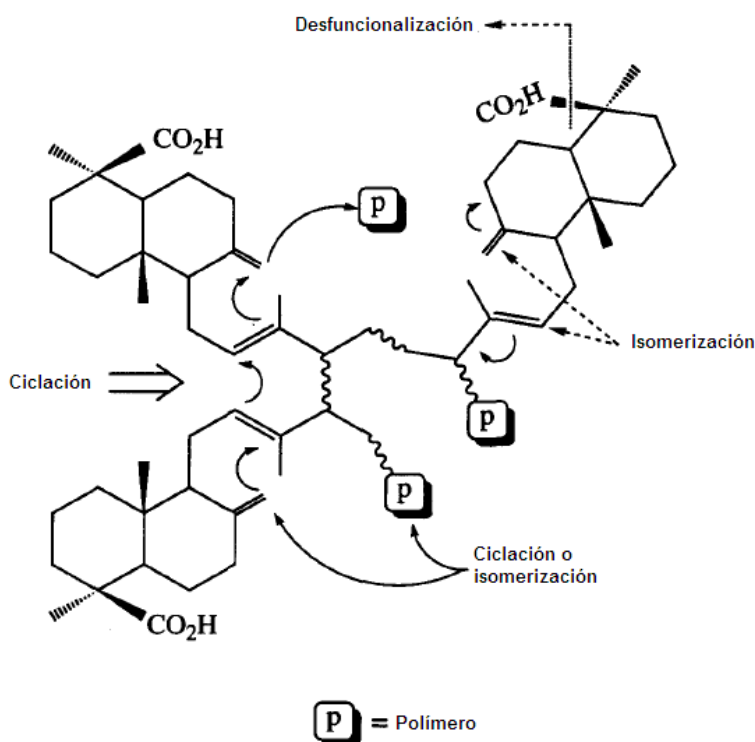


Figura 1. 28. Trímero de ácido policomúnico mostrando posibles ciclaciones, isomerizaciones y reacciones de desfuncionalización. Las flechas internas de las moléculas, indican la idea general, éstas no sugieren un mecanismo de reacción concreto, sino que muestran la posibilidad de condensación debido a la proximidad de los carbonos olefínicos. Las posibles reacciones de desfuncionalización e isomerización también se sugieren en este esquema.⁷³ (P =Polímero)

1.10. Espectroscopia IR y Raman de las resinas (fósiles y contemporáneas).

Una vez hemos visto la clasificación más utilizada para las resinas fósiles, los pasos por los que discurre la fosilización de las mismas, y los estudios que existen de las resinitas por otras técnicas experimentales diferentes de las espectroscópicas, estamos en disposición de mostrar una perspectiva sobre los **estudios Infrarrojo y Raman** que existen de las diferentes resinas fósiles.

Aunque la estructura química de las resinitas como se ha mostrado es compleja, los datos espectroscópicos de éstas, presentan características similares, incluso aquellas resinitas con diferente origen geográfico, botánico y era geológica (dentro de cada Clase). De manera general, el endurecimiento de las resinas que acarrea un proceso de polimerización, preservan la mayoría de grupos funcionales presentes en las especies “monoméricas originales” con excepción de los dobles enlaces C=C. El seguimiento de este patrón de comportamiento es el que se puede observar en los espectros Infrarrojo y Raman de las resinitas basadas en los labdatrienos diterpénicos de los ácidos comúnicos. Debido a la estructura química común entre los ácidos comúnicos y las resinitas basadas en sus polímeros, es de esperar que los espectros tengan bandas en las mismas frecuencias o cercanas a ellas. Para una mejor comprensión referente a las regiones espectrales de vibración de los grupos funcionales y de los enlaces de interés para las resinas en general, remitimos al Apéndice VII, donde se encuentran las tablas de la elucidación estructural para espectros infrarrojos y Raman, de las regiones donde vibran los grupos funcionales de interés dentro de esta Tesis doctoral.

1.10.1. Interpretación del espectro de IR de resinas fósiles.

Las resinitas pueden ser interpretadas sin ambigüedad a través de la espectroscopia FTIR e IR convencional, a través de las bandas de absorción de sus espectros que muestran un comportamiento tal, que sugieren en una primera aproximación ser de naturaleza polimérica.^{30,43,67,74,75}

De manera general, los espectros de las resinas fósiles de la Clase I reflejados en estas referencias (ver extractos de alguna de estas referencias en Figura 1. 29 y Figura 1. 30), muestran una banda ancha alrededor de 3400-3450 cm^{-1} , más o menos intensa, debido a las vibraciones de tensión O-H (*stretching*, ν), de los ácidos carboxílicos y/o alcoholes. Las bandas correspondientes a las tensiones de los grupos alquilo aparecen entre los 3000 y 2800 cm^{-1} , con un patrón característico con una banda principal alrededor de 2924 cm^{-1} y dos bandas centradas a 2867 cm^{-1} y 2847 cm^{-1} de intensidad comparable. Tras una deconvolución espectral, **y siempre según estos autores**, aparecen otras dos bandas a 2962 cm^{-1} y 2825 cm^{-1} , además de un hombro alrededor de 2890 cm^{-1} . Las atribuciones para estas absorciones son las siguientes: 2962, 2924 y 2867 cm^{-1} para los grupos metilo $\nu(\text{CH}_3)$; 2924, 2847 y 2867 cm^{-1} para los grupos metileno $\nu(\text{CH}_2)$ y, 2890 cm^{-1} para los grupo $\nu(\text{CH})$. Este intervalo indica la existencia de varios grupos metilos diferentes. Otras dos bandas pueden ser atribuidas a grupos alquilo: la primera entre 1450 cm^{-1} y 1443 cm^{-1} de las flexiones $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ (*bending*, δ), la segunda entre 1384 y 1375 cm^{-1} se debe sólo a las flexiones de los $-\text{CH}_3$.

Estudios IR de las referencias mostradas más atrás, están de acuerdo en atribuir **las bandas de 3048, 1642 y 887 cm^{-1} a los grupos metilenos exocíclicos**. El primero corresponde a la tensión etilénica $\text{C}=\text{CH}_2$, la segunda a la tensión el doble enlace $\text{C}=\text{C}$ y

la última a la flexión (*bending*) C-H fuera del plano que crea el doble enlace. Estos grupos metilénicos exocíclicos están presentes en las estructuras de los ácidos agático, comúncio y zanzibárico.

Las bandas de tensión de los grupos carbonilos dan lugar a varias bandas mal resueltas que nunca han sido estudiadas en precisión. Sin embargo, sí que se observan diferencias significativas en el intervalo de señal de estas bandas de los carbonilos dependiendo del origen de la resina fósil. Debido a que esta región de frecuencias es muy compleja para los espectros de las resinitas, los autores recurren a la deconvolución espectral para mejorar la resolución, encontrándose cuatro bandas de absorción predominantes, esto es, cerca de 1735 cm^{-1} , **entre $1716\text{-}1712\text{ cm}^{-1}$, 1702 cm^{-1} y 1695 cm^{-1} . Estas bandas son asignadas, respectivamente, al grupo éster, al grupo cetona y, las dos últimas, a los grupos carboxílicos ácidos.**

Volviendo a incidir en que esto datos están extraídos de la literatura, decir que cuando dentro del intervalo de los carbonilos, está presente una banda de éster alrededor de 1735 cm^{-1} , se observa siempre una banda fuerte a 1157 cm^{-1} , que puede ser atribuida a la tensión del enlace C-O simple del éster. Otras dos bandas a 1018 cm^{-1} y 974 cm^{-1} se dan también siempre en el espectro del ámbar y pueden ser asignadas a diferentes enlaces C-O. Las otras bandas del espectro de las resinitas en general, son más difíciles de interpretar. Se puede notar que no hay existencia de bandas aromáticas, lo cual indica la ausencia o la baja proporción de dichas estructuras,

En las dos figuras siguientes (Figura 1. 29 y Figura 1. 30), se muestra los espectros FTIR, de varios copales y varios ámbares tomados de la bibliografía.^{30,75} En términos generales los perfiles de sus espectros IR son bastante similares. Así, la **absorción entorno a 3500 cm^{-1} de los grupos hidroxilos**, se halla en todos los casos (ver Figura 1. 29), siendo otra característica común las bandas más o menos resueltas cercanas a 2950 cm^{-1} , debidas a las tensiones C-H, y sus correspondientes flexiones cerca de 1470 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} .

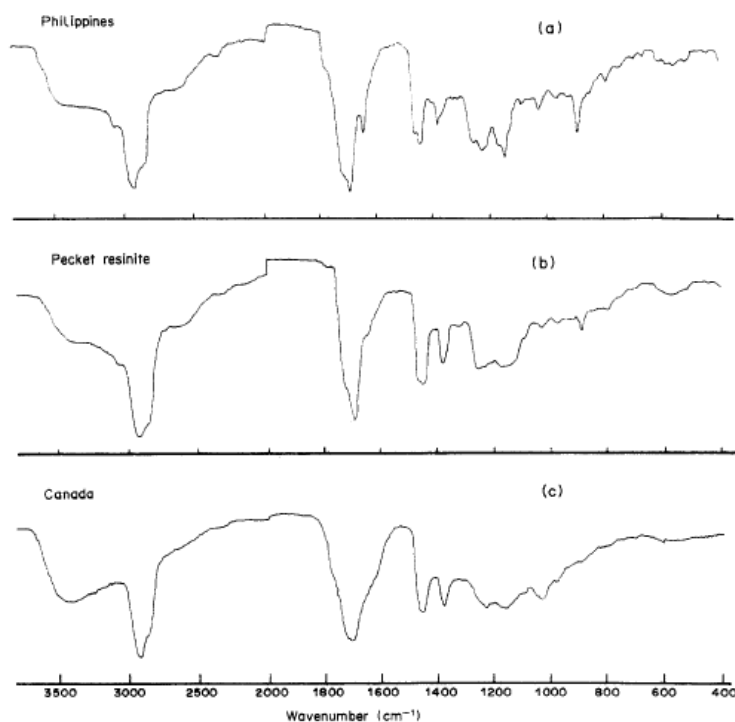


Figura 1. 29. Espectro IR de (a) Copalita Filipina, (b) resinita de Pecket, Chile y (c) ámbar de Canadá (Grimalt et al.).³⁰

La **diferenciación entre resinitas puede ser hecha por observación de las bandas de metilenos exocíclicos a 3048 cm^{-1} , 1642 cm^{-1} y 887 cm^{-1}** . En el caso del copal, las dos primeras bandas son muy débiles pero claramente observables y la banda de 887 cm^{-1} es muy intensa (Figura 1. 30, espectro 1 y 2), mientras que en el caso del ámbar, estas bandas están también presentes pero con intensidad débil o casi ausente (Figura 1. 30, espectros 3, 4 y 5).

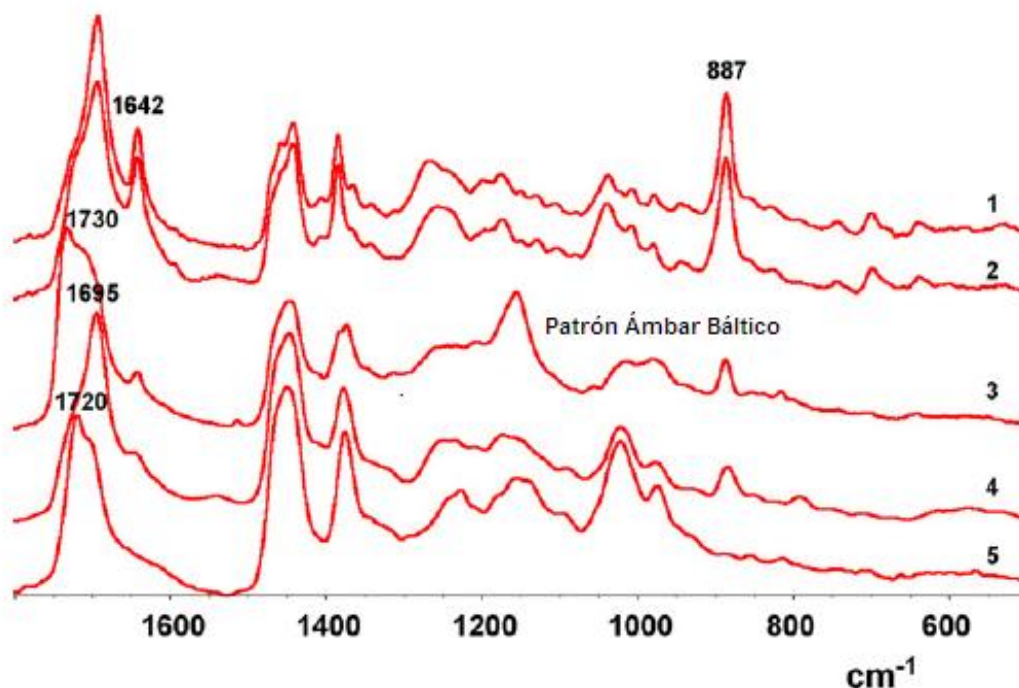


Figura 1. 30. Espectros FTIR en el intervalo de $1800\text{--}500\text{ cm}^{-1}$; (1) Copal de Colombia, (2) Copal de Madagascar, (3) Ámbar Báltico procedente de Polonia, (4) succinita de La Mède, Francia (5) succinita de Saint Etienne Les Orgues, Francia (Guiliano *et al.*).⁷⁵

En esta última referencia de Guiliano *et al.*⁷⁵ (ver Figura 1. 31), estudian la evolución de las bandas de FTIR de uno de los ámbares utilizado en su trabajo al ser sometido a la temperatura de 60°C durante 120 días, apreciando como se suavizan todas las bandas en general por pérdida de intensidad y **como la banda de 887 cm^{-1} , asignada a la deformación del doble enlace exocíclico, pierde intensidad hasta casi desaparecer por completo a los 120 días de tratamiento.**

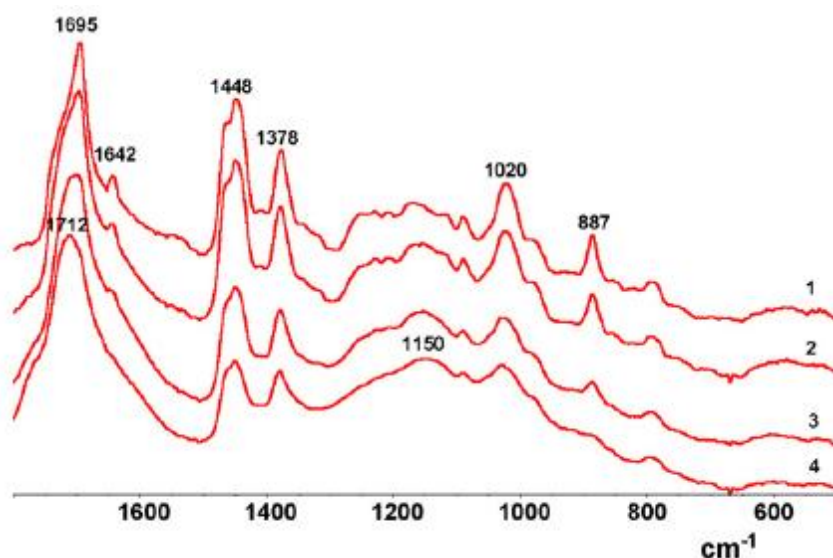


Figura 1. 31. Espectro FTIR en la región de $1850\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ del ámbar de La Mède durante el tratamiento termico (60°C) tras: 5 días (1); 24 días (2), 52 días (3) y 92 días (4) (Guiliano *et al.*).⁷⁵

Para continuar los estudios experimentales de infrarrojo de la literatura haremos referencia al trabajo de Murae *et al.*,⁷⁶ en el que se realiza un **estudio espectroscópico FTIR y pirolítico** para ver la evolución del espectro de ciertas resinitas con la temperatura y su equivalencia con la maduración, persiguiendo ver los cambios estructurales con el calentamiento, **indicando la descarboxilación** como el paso de reacción más significativo y la rebaja de intensidad de 887 cm^{-1} , indicando también este artículo la presencia de carbonos aromáticos por el estudio de la huella dactilar del espectro (Figura 1. 32).

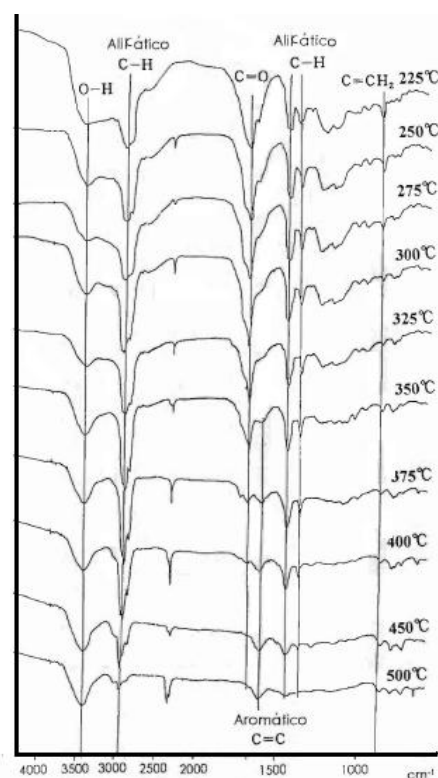


Figura 1. 32. Espectro IR de muestras de resinitas calentadas a diferentes temperaturas. La temperatura y la asignación de los picos más intensos, está indicada.⁶⁶

Respecto a estudios teóricos sobre la simulación estructural del ácido *trans*-comúnico y la asignación espectral basados en estos cálculos teóricos, de diversos tipos de ámbar, destaca el trabajo de Villanueva-García *et al.*,⁷⁷ en el que comparan el **espectro teórico obtenido por DFT BP86** (*Density Functional Theory*), de la molécula optimizada geométricamente de ácido *trans*-comúnico (y comunol), con una serie de resinitas naturales, admitiendo a éstos como precursores de la polimerización natural de las resina fósiles, según ellos de una manera satisfactoria tras aplicar una corrección por factor de escala de DFT (Tabla 1. 4).

Ámbar Domin. A	Ámbar Domin. B	Ámbar Domin. C	Ámbar colombiano	Ámbar Báltico	Ámbar Mex.	Asignación de bandas
3419 ^a	3420	3441	3401	3458	3450	ν_s (O-H)
(3541) ^b	(3541)	(3541)	(3541)	(3541)	(3541)	
2933	2926	2922	3079	2929	2930	ν_s (CH ₂)
(2931)	(2926)	(2922)	(3064)	(2927)	(2931)	
			2921			ν_{as} (CH ₂)
			(2921)			
2854	2867	2854	2852			Res. Fermi ν_a (H-C=O) + sobret. δ (CH ₂)
(2886)	(2886)	(2886)	(2886)			
	1716	1713		1736	1725	ν_s (C=O)
(1756)	(1756)	(1756)		(1756)	(1756)	
1697	1653		1694	1693	1650	ν_s (C=C)
(1648)	(1648)		(1648)	(1648)	(1648)	
1458	1457	1458	1455	1455	1455	δ_{as} (CH ₃) δ_s (CH ₂)
(1459)	(1459)	(1459)	(1455)	(1455)	(1455)	
1376	1385	1379	1385	1380	1365	δ_s (CH ₃) δ_s (C-O-H) <i>i.p.</i> bending
(1383)	(1383)	(1383)	(1383)	(1383)	(1359)	
1256	1260	1253	1242	1250	1238	ν_s (C-O)
(1250)	(1256)	(1250)	(1250)	(1246)	(1237)	
	1120	1121	1172	1166	1145	ν_s (C-C)
	(1120)	(1120)	(1080)	(1160)	(1133)	
1064	1070	1069	1127	1019	1030	ν_a (C-O) en alcoholes
(1061)	(1071)	(1071)	(1127)	(1019)	(1031)	
			1044			
			(1038)			
			976	909		δ_s (=C-H) deformación o.o.p.
			(977)	(906)		
			945			
			(950)			
888	888	888	889			ω (C=CH ₂) wagging o.o.p.
(889)	(889)	(889)	(889)			
	805	816	794	721	797	ρ (C-H)
1.01 %	0.64 %	0.79 %	1.13 %	0.51 %	0.96 %	Error Promedio

Tabla 1. 4. Frecuencias vibracionales calculadas y observadas (en cm⁻¹); (a) vibraciones experimentales (en cm⁻¹); (b) Las cantidades entre paréntesis corresponden a las frecuencias teóricas calculadas por DFT para el ácido comúnico por método BP86/DN; (c) % error promedio (Villanueva-García *et al.*).⁷⁷

Debido a que a lo largo de la bibliografía se señala que las resinitas Clase la poseen de alguna manera en su estructura al ácido succínico (o su forma esterificada),

destacaremos brevemente los aspectos más importantes del espectro de **IR del ácido succínico, del éster del dimetil succinato y dietil succinato**, que aparece en la Figura 1. 33, con las zonas que a continuación se tratan en detalle ampliadas en la gráfica, para dejar constancia de ellos y poder luego compararlos con lo obtenido en nuestros experimentos. Además de las bandas de tensión C-H de la zona de 3000 cm^{-1} presentes en los tres (y zona ensanchada para el caso del ácido), destaca (en la zona ampliada de $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ de la Figura 1. 33) como banda más intensa de anchura apreciable la banda de tensión de los carbonilos esterificados entorno a 1735 cm^{-1} para dietil y 1739 cm^{-1} para el dimetil, y **para la forma ácida a 1693 y 1727 cm^{-1} de la tensión antisimétrica y simétrica respectivamente del grupo carbonilo del dicarboxilo**. Dentro de la zona de la huella dactilar de los compuestos (ampliado en la Figura 1. 33 en su región $500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$), se encuentra centrado a 919 cm^{-1} una banda muy ancha atribuible a $\delta_{o.o.p.}\text{ OH}\cdots\text{H}$ de los enlaces de hidrógeno y que obviamente no está presente en los espectros de los ésteres; y por otra parte la $\nu(\text{C-C})$ de los metilatos y etilatos, a 848 y 856 cm^{-1} respectivamente, y $\nu(\text{C-O})$ de intensidad alta, fruto de tensiones de los grupos $-\text{O-CH}_3$ y $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_3$ del éster, banda localizada a 1031 cm^{-1} para ambos ésteres.

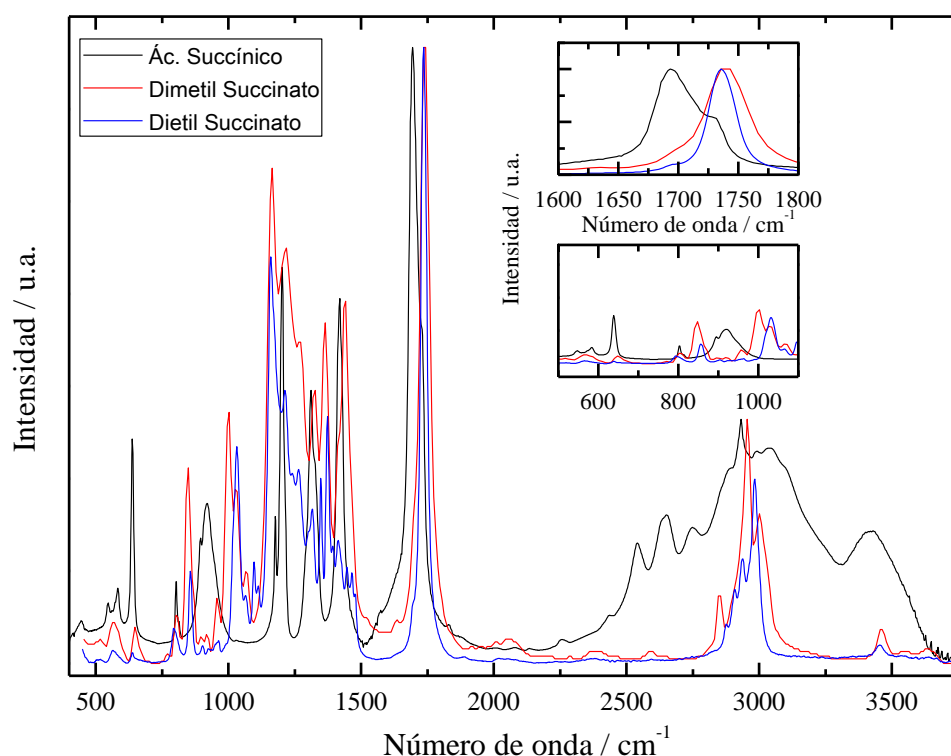


Figura 1. 33. Espectro FTIR del ácido succínico, del éster metil succinato y del éster dietil succinato, junto con el detalle ampliado de las zonas de $1600\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ y $500\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.⁷⁸

1.10.2. Espectroscopia Infrarroja de resinas contemporáneas.

Para tratar el tema de los espectros de las resinas contemporáneas, nos basaremos en un trabajo bastante completo de Tappert *et al.*,⁷⁹ en el que se aborda la caracterización por FTIR de exudados de 65 especies de Gimnospermas modernas. Estos exudados los subdividen en tres tipos: resinas, resinas altamente volátiles y gomas (polisacáridos). Me limitaré a las dos primeras, procedentes de las Coníferas por su naturaleza terpénica. Utilizando ratios de la intensidad de bandas espectrales, las resinas

de las Coníferas pueden ser subdivididas cuantitativamente en dos grupos distintos atendiendo a su origen. El primer tipo de resinas (resinas Pináceas) son producidas por miembros de las *Pinaceae* y consisten principalmente en diterpenos basados en estructuras esqueléticas tipo abietanos y pimaranos. El segundo tipo (resinas Cupresáceas) están asociadas con miembros de las *Cupressaceae*, *Sciadopityaceae*, *Araucariaceae* y *Podocarpaceae*, y consisten principalmente en diterpenos basados en estructuras de labdanoides. Para la interpretación de los espectros, dadas las similitudes entre los espectros de las resinas contemporáneas y de las resinas fósiles, las regiones en las que se dan unos modos de vibración determinados, son similares.

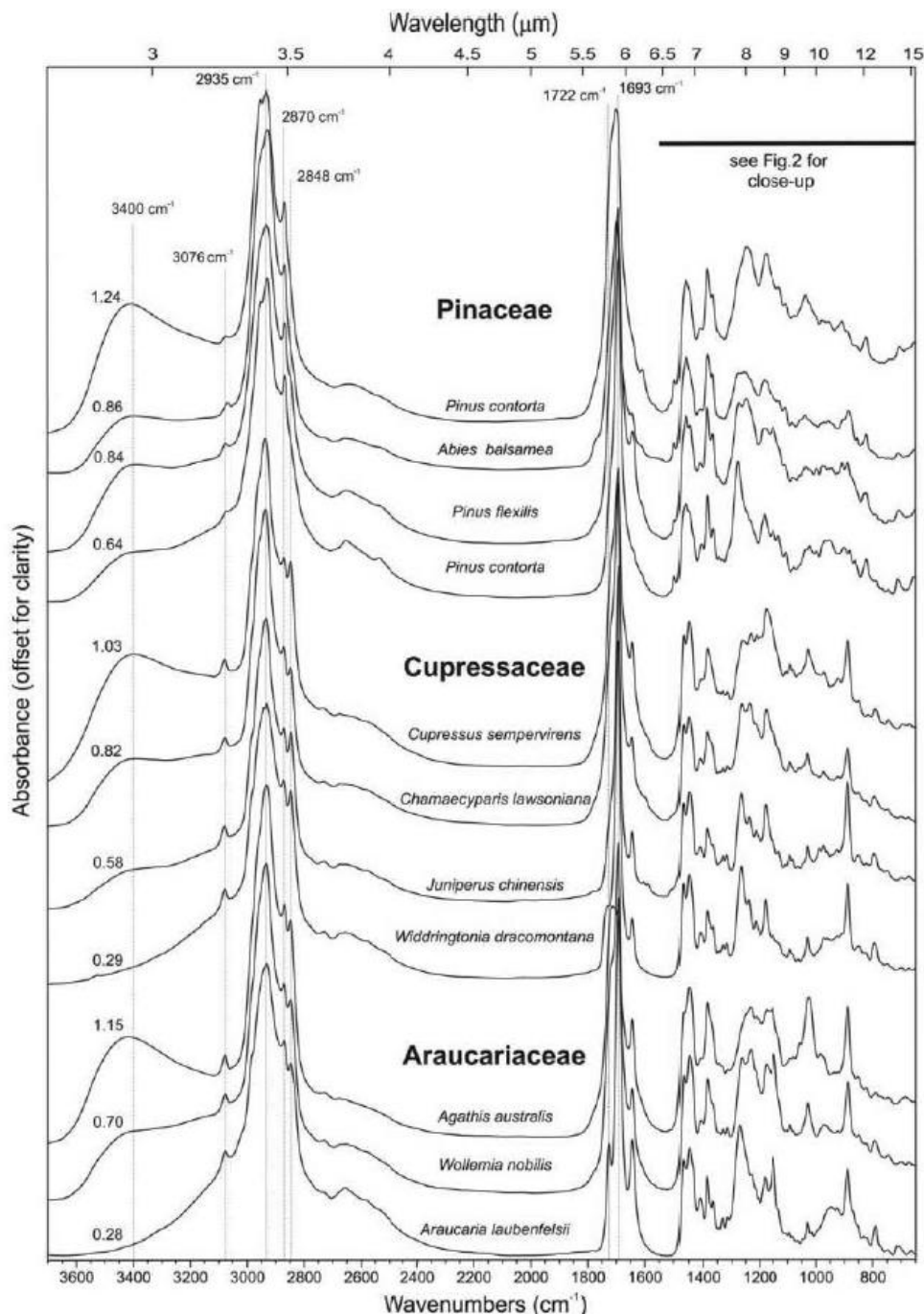


Figura 1. 34. Ejemplos de espectros FTIR de resinas de las familias de coníferas que producen resina en mayor cantidad: *Pinaceae*, *Cupressaceae* y *Araucariaceae*. El número representa el peso del pico de absorción a 3400 cm^{-1} , expresado como ratio de absorción de $3400\text{ cm}^{-1}/3076\text{ cm}^{-1}$. Dentro de cada familia los espectros están representados en orden decreciente de esta proporción (Tappert *et al.*).⁷⁹

Sin entrar en detalle en la elucidación espectroscópica y de manera cualitativa, se muestra el aspecto general de los espectros infrarrojos en las dos siguientes figuras (Figura 1. 34 y Figura 1. 35), donde se pueden observar las similitudes en aspecto general entre resinas contemporáneas (en particular de las *Cupressaceae* y *Aracauriceae*, y en mucha menor medida las *Pinaceae* por lo que respecta a las resinas fósiles Clase I, especialmente por la ausencia de la banda característica de 887 cm^{-1}), con las resinas fósiles observadas en el apartado anterior.

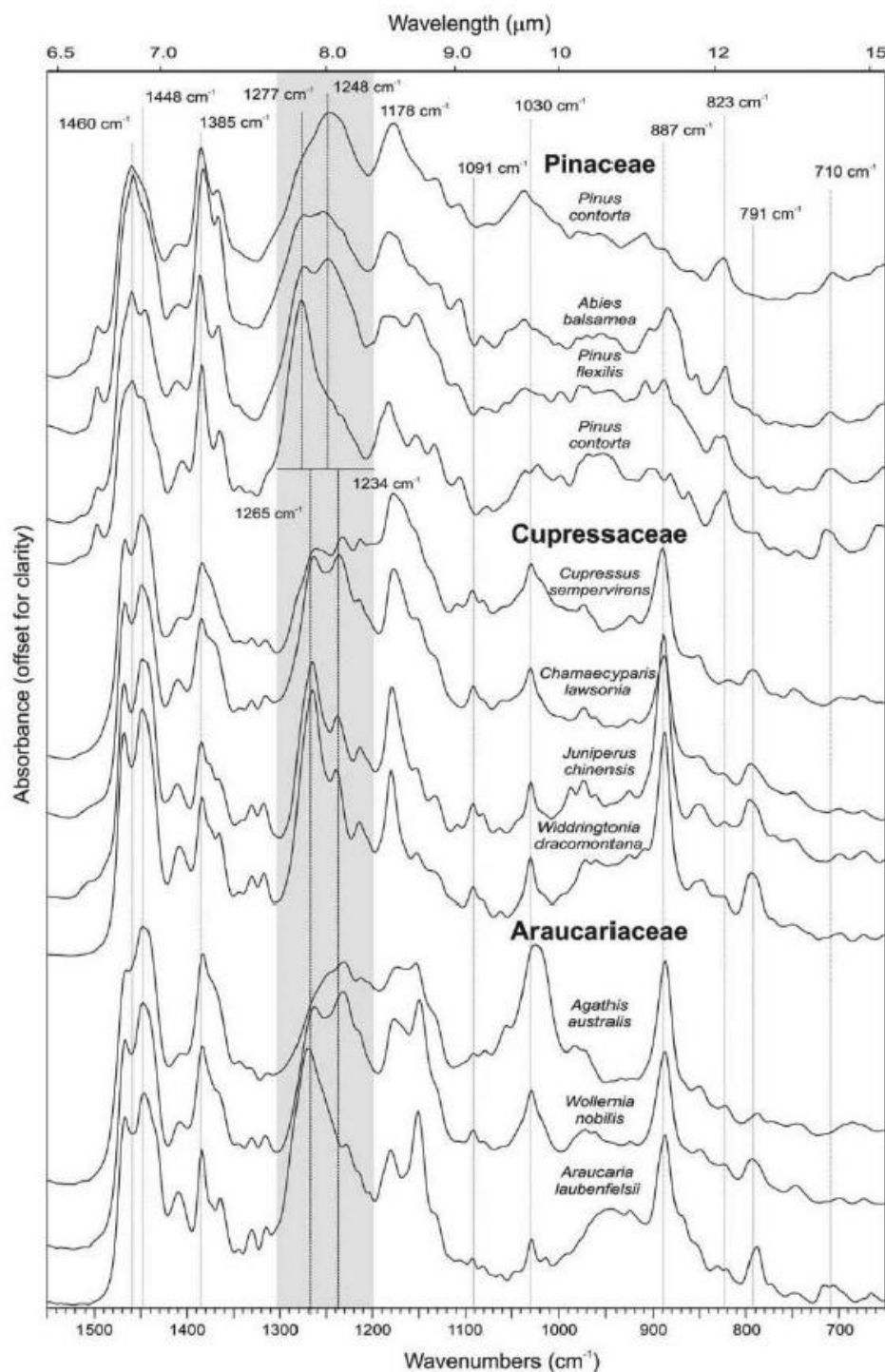


Figura 1. 35. Primer plano (*close-up*) de la región espectral $1550\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ del espectro FTIR de las resinas de las coníferas, mostrado en la figura anterior. La franja resaltada en gris, marca la zona de mayor variabilidad entre los espectros, a la que hay que sumar la banda de 887 cm^{-1} , menos presente en las *Pinaceae* (Tappert *et al.*).⁷⁹

1.10.3. Interpretación del espectro RAMAN de las resinas fósiles.

La naturaleza no destructiva ni invasiva de la técnica de Raman (y de FT-Raman, Raman con Transformada de Fourier) ofrece importantes ventajas sobre técnicas destructivas como la GC-MS, usada para identificar pequeñas cantidades de material de alto valor como gema.

Debido a la similitud existente entre la técnica de la espectroscopia IR y la espectroscopia Raman, a la hora de mostrar los resultados espectroscópicos, los mismos patrones que se han utilizado para la elucidación de los primeros, nos servirán para la interpretación de los segundos, con las salvedades que los modos de vibración que son activos en IR no tienen por qué ser activos en Raman y viceversa. En este sentido, nos encontraremos que los espectros de Raman de las resinas fósiles tiene un aspecto general muy parecido a los obtenidos por la técnica IR, mostrando cambios puntuales en ciertas bandas en intensidad y, por aparición y desaparición de alguna de ellas debido a la diferente actividad de los modos de vibración en una u otra técnica. Se remite de nuevo al Apéndice VII como apoyo en la localización de regiones vibracionales.

Los trabajos realizados de Raman sobre las resinas fósiles son relativamente nuevos, y se han realizados prácticamente desde sólo hace quince años, dirigidos varios de ellos hacia la Arqueología.⁸⁰ Para la asignación vibracional y la caracterización de bandas de especies genuinas de resinas fósiles, nos basaremos en los trabajos de Edwards *et al.*,^{27,81,82} y de otros autores.^{29,83} En la bibliografía, se dice que las muestras de resinas fósiles tienen una fuerte fluorescencia cuando se opera con láser en la región del visible ($\lambda=488$ nm y $\lambda=633$ nm), incluso ésta no es eliminada completamente con una luz láser de excitación de 782 nm. Estos estudios, han mostrado que la fluorescencia es minimizada usando luz láser del infrarrojo cercano (NIR) de 1064 nm para el estudio del ámbar. Deteniéndonos, más concretamente en el trabajo de Moreno *et al.*,⁸³ sobre un trabajo de FT-Raman en NIR (Raman con transformada de Fourier en el infrarrojo cercano, $\lambda=1064$ nm, sobre muestras de resinas fósiles de Madagascar, México [especies extintas de *Hymeneae*], República Dominicana [especies extintas de *Hymeneae* del Oligoceno] y una muestra de la región del Báltico (Eoceno-Oligoceno), con una estructura sugerida de polilabdanos,⁴⁴ frente a resinas contemporáneas sin especificar el origen botánico.

Como se observa en la Figura 1. 36, en la región de $3400-2600\text{ cm}^{-1}$, se muestran los siguientes datos: a 2930 cm^{-1} todas las resinitas muestran un pico intenso, el cuál es asignado a la tensión asimétrica (ν_{as}) de los $-\text{CH}_2-$ y un hombro pronunciado a 2870 cm^{-1} asignado a la tensión $-\text{CH}_3$ simétrica (ν_s).⁸³ La muestra de Madagascar muestra un hombro pronunciado a 2980 cm^{-1} y un pico a 3080 cm^{-1} . El ámbar dominicano muestra un hombro a 2850 cm^{-1} junto con el pico a 3080 cm^{-1} , mientras que la resina contemporánea tiene dos picos a 2950 cm^{-1} y 2980 cm^{-1} , la banda de 2850 cm^{-1} es asignada a la tensión simétrica del $-\text{CH}_2-$, mientras que 2950 cm^{-1} es asignada a la tensión asimétrica de $-\text{CH}_3$. **La banda de 3080 cm^{-1} podría ser asignada a la tensión del grupo $\text{C}=\text{CH}_2$ exocíclico en concordancia con los resultados de IR, para todas las muestras.**⁶⁷

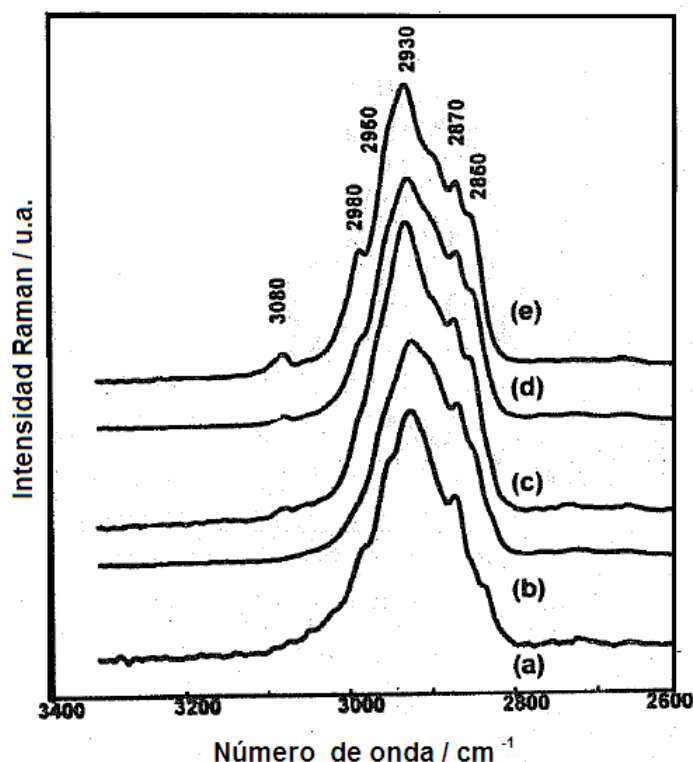


Figura 1. 36. Espectros FT-Raman extraídos de la bibliografía⁸³ de la región 3400-2600 cm^{-1} de las tensiones C-H ($\nu_{\text{C-H}}$) de: (a) resina contemporánea; (b) ámbar de México; (c) ámbar del Báltico; (d) ámbar dominicano y (e) copal de Madagascar.

En cuanto al espectro de la región de 1800-1500 cm^{-1} , éste se muestra en la Figura 1. 37; el aspecto general de las bandas en su forma y definición de las diferentes muestras, delatan que las resinitas de Madagascar y República Dominicana, tienen menor grado de maduración, en contraste con las resinas fosilizadas (ó más maduras) de México y el Báltico.

La banda intensa que aparece en todos los espectros en la zona de alrededor de 1650 cm^{-1} (exactamente a 1646 cm^{-1} para la muestra del Báltico; en las muestras de Madagascar, ámbar dominicano y México también alrededor de esta frecuencia), es asignado al modo de vibración de la tensión del grupo olefínico de dobles enlaces C=C, la variación en la intensidad de esta banda entre espectros, es atribuida al proceso de degradación del C=C insaturado de las resinas fósiles.⁸³ La otra banda intensa en la zona de 1450 cm^{-1} , visible en todos los espectros, es adjudicada al modo de tijera (*scissoring*) de los $\delta(\text{CH}_2)$ por unos autores (en las muestras de Madagascar, ámbar dominicano y México el modo de tijera está centrado alrededor de 1440 cm^{-1}),⁸³ mientras que otros autores⁸⁴, asignan la banda de 1440 cm^{-1} a la deformación asimétrica (*bending*) del grupo metilo ($-\text{CH}_2-$) junto con alguna contribución de la deformación del grupo alqueno insaturado $=\text{CH}_2$, tomando la de 1477 cm^{-1} como el modo de *scissoring* del grupo $-\text{CH}_2$.

En resinas contemporáneas aparece una banda fuerte a 1610 cm^{-1} , la cuál es relacionada con la tensión de los C=C conjugados. Esta banda está aún presente en los espectros de las muestras del Báltico y de México, pero no lo está en las muestras de Madagascar y dominicano.

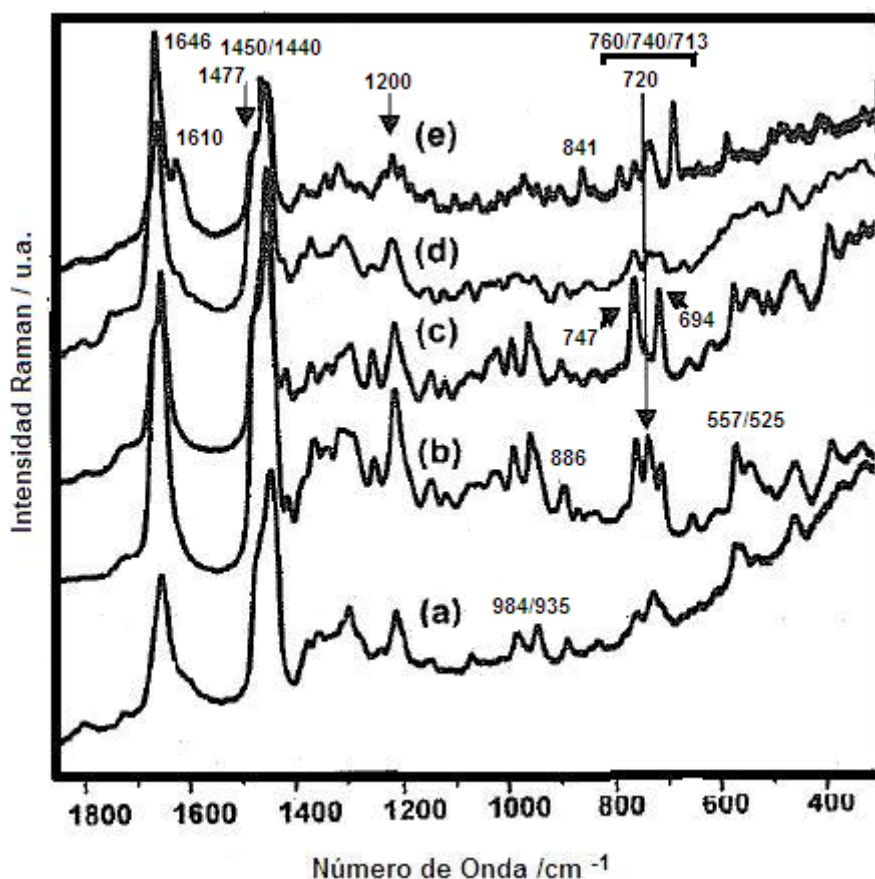


Figura 1. 37. Espectros FT-Raman extraídos de la bibliografía⁸³ de la región 1800-150 cm^{-1} de (a) ámbar de México; (b) copal dominicano; (c) copal de Madagascar, (d) ámbar Báltico y (e) resina contemporánea.

De la región 1300-150 cm^{-1} , característica de los modos de vibración de tensión del esqueleto alifático CCC y los relacionados con los modos carboxílicos, destacan los autores alrededor de 1200 cm^{-1} una banda media asignada a $\delta(\text{CCH})$ ó $\delta(\text{COH})$.⁸¹

Las bandas de 984 cm^{-1} y 935 cm^{-1} son achacadas a los modos de *rocking* de los $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$, respectivamente.⁸³ Estas dos bandas son claramente visibles en las muestras de Madagascar y el ámbar dominicano, mientras que la muestra de México y del Báltico apenas si son apreciables. La presencia del doble enlace exocíclico $=\text{CH}_2$ (deformación fuera del plano de dobles enlaces C-C terminales) es evidente en todas las muestras de estas resinitas, dado que es posible detectar una banda en torno a 886-888 cm^{-1} ; la presencia de esta última banda en la muestra de resina contemporánea, no es muy apreciable, pero por su contra sí presenta una banda a 841 cm^{-1} , aunque el pico complementario de 3080 cm^{-1} de la tensión C=C no es evidente.

Para el caso particular de la resinita de Madagascar, la región de 800-150 cm^{-1} , muestra características propias debido a los modos fuera del plano asignados a C-H aromáticos,⁸⁴ más concretamente a 747 cm^{-1} y 694 cm^{-1} , (*destacar que ésta la única reseña a la existencia de C-H aromáticos que hemos hecho referencia en toda esta Introducción*). En el espectro de la resinita dominicana estas dos bandas se observan claramente 747 cm^{-1} y 694 cm^{-1} , respectivamente, pero también se observa una banda adicional a 720 cm^{-1} , que es el pico que hace que no solapen perfectamente en esta zona la resinita de Madagascar y la dominicana. La resina contemporánea muestra estas tres bandas características a 760, 740 y 713 cm^{-1} .

Todas las muestras exhiben una banda a 525 cm^{-1} asignada a la tensión S-S y otra banda débil a 557 cm^{-1} asignada a la tensión S-S ó al grupo COC en la deformación en el plano, tras indicar Edwards *et al.*,²⁷ un presencia en peso del 1% de S.

En el trabajo de Moreno *et al.*,⁸³ también intentan asociar la presencia de **ácido succínico** y/o su éster con bandas de los espectros de las succinitas referenciadas anteriormente (Figura 1. 38, el ácido succínico presenta una fuerte banda de tensión a 1655 cm^{-1} del C=O [NOTA: medidas hechas *ex profeso* para este trabajo nos centran esta banda a 1692 cm^{-1} , dato acorde con los datos de IR], mientras que el éster dietil succinato lo hace a 1734 cm^{-1}). Señalan que la banda de $\nu(\text{C=O})$ es observada como un hombro en el espectro de algunas muestras de ámbar báltico, de Madagascar y dominicano, como evidencia de la presencia de este éster en baja cantidad, pero no está presente en la muestra de México.

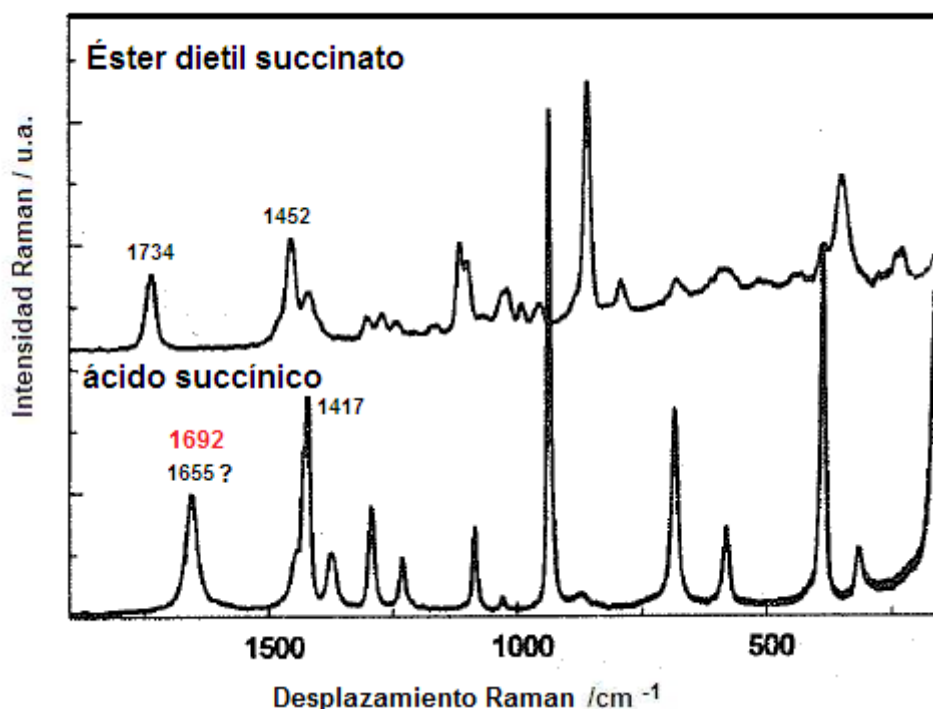


Figura 1. 38. Espectro FT-Raman en la región $1900\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ de ácido succínico sólido y el éster dietil succinato.⁸³ En rojo el valor de la $\nu(\text{C=O})$ según nuestros experimentos.

A su vez, el ácido succínico muestra una banda fuerte a 1417 cm^{-1} , fruto del modo de deformación $\delta(\text{CH}_2)$, mientras que el éster exhibe una banda a 1452 cm^{-1} con un hombro bien definido a 1417 cm^{-1} , y las bandas que se apreciaban en Raman del dietil éster (1025 cm^{-1} y 855 cm^{-1} , $\nu(\text{O-C-C})$ y $\nu(\text{C-C})$ respectivamente), la segunda es débil y la primera es intensa. En todas las muestras Bálticas hay un hombro débil a 1413 cm^{-1} . Sin embargo, en muestras de Madagascar y República Dominicana, esta banda es observada como una banda mucho mejor definida. Este último pico no está presente en la muestra de México.

Destacaremos de los trabajos de Edwards *et al.* (2007),⁸² una tabulación de la asignación vibracional para cuatro clases de ámbares, y que se muestra en la Tabla 1. 5., pero que es algo incompleta y poco cualitativa.

Desplazamiento raman de varias especímenes de resinas fósiles

ámbar báltico	ámbar mexicano	ámbar báltico	ámbar mexicano	Asignación
3080 w				C=CH ₂ stretch
2930 s	2922 m			CH stretch
2869 m, sh	2867 m			CH stretch
2849 m, sh	2847 m, sh			CH stretch
		1665 mw		C=O stretch
		1652 mw		C=O stretch
1659 s				C=C stretch
	1651 s			C=C stretch
1645 s				C=C stretch
			1602 mw	C=CH aromatic
			1583 mw	C=CH aromatic
	1472 m			CH ₂ bend
		1450 w	1442 w, br	NH bend
1362 mw				CH ₂ bend
	1354 mw			CH ₂ bend
			1332 w, br	CH ₂ bend
1295 m	1284 m		1290 w, br	CH ₂ bend
		1260, 1240 m		CH ₂ bend
		1003 w	1201, 1182 mw	CCH bend
979 mw	973 mw	963, 855 mw	1001 s	CC aromatic
		815 w		CH ₃ rock
746 mw	721 mw		793 mw	CC stretch
			620 m	CC bend aromatic
556 w	520 w			CCC bend
480 w				CCC bend
		458 w		CCC bend

Tabla 1. 5. Asignación espectral tabulada del espectro FT-Raman de una muestra de ámbar del Báltico y otra de México, con luz de excitación de $\lambda=1064$ nm.⁸²

En cuanto al trabajo de Winkler *et al.*,²⁹ reseñar el estudio comparativo que realizan de varias resinas actuales con resinas fósiles de diferentes edades geológicas (incluso imitaciones), donde se puede (ver Figura 1. 39) un decrecimiento en la intensidad de la banda de 1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$], junto con otros detalles espectrales, correlacionados con el incremento en edad geológica de las resinas.

Estos datos presentes en la bibliografía tanto de IR como de Raman, serán comparados, analizados y, creemos, mejorados en cuanto a su asignación espectral, con los resultados espectrales obtenidos del presente trabajo. Esto será posible al análisis de las unidades básicas que forman las resinas fósiles y a la comparativa entre espectro IR y Raman, tanto de estos compuestos como de resinas fósiles, hecho que en ningún trabajo bibliográfico se aborda, desde este punto de vista, la cuestión del análisis de los ámbares, copales y demás resinas.

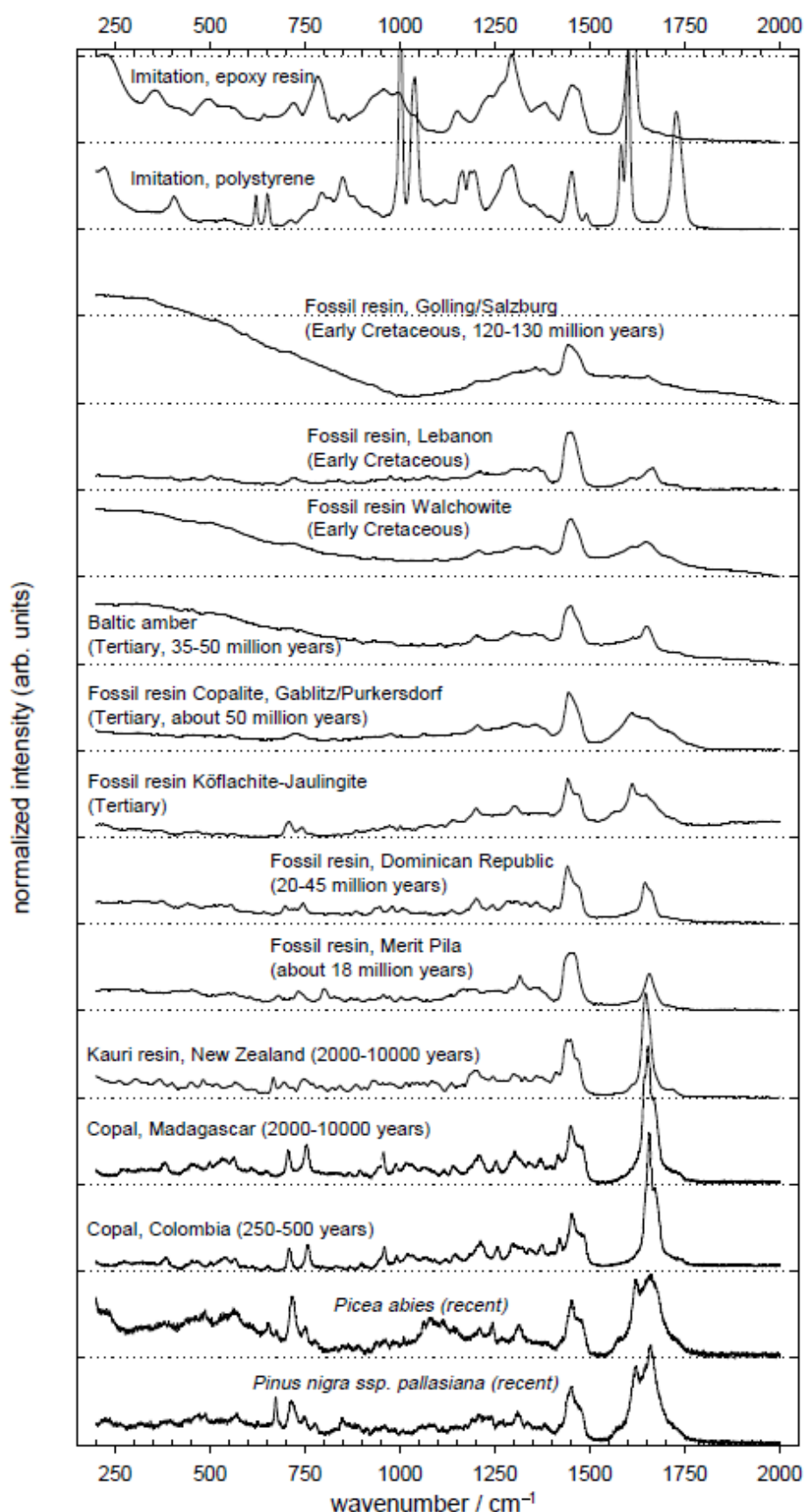


Figura 1. 39. Espectros Raman deresinas contemporáneas abajo, de resinas fósiles en medio e imitaciones arriba; intensidades normalizadas para una intensidad equivalente de la banda de 1640 cm^{-1} [$\nu(\text{C}=\text{C})$] y 1440 cm^{-1} , en resinas naturales. Nótese la dependencia de la intensidad de esta banda con la Edad Geológica.²⁹

1.11. REFERENCIAS CAPÍTULO 1.

- ¹Anderson K. B.; Winans R. E.; Botto R. E. The Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere. II. Identification, Classification and Nomenclature of Resinitas. *Org. Geochem.* 18(6), 829-841, 1992.
- ²American Society for Testing and Materials, Ann., Book of Standards, Section 5, Gaseous Fuels; Coal and Coke. *Am. Soc. for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 445p, 1988.*
- ³Anderson, K. B. The nature and fate of natural resins in the Geosphere-VII. A radiocarbon (¹⁴C) age scale for description of immature natural resins: an invitation to scientific debate. *Organic Geochemistry* 25: 251–253, 1997.
- ⁴Williams C. J. On isoprene and caoutchine. *Proc. Roy. Soc.* 10, 516, 1860.
- ⁵Bouchardat G. Sur le produits de distillation du caoutchoue. *Bull. Soc. Chim. Paris*, 24, 108, 1875.
- ⁶Tilden W. A. On the decomposition of terpenes by heat. *J. Chem. Soc.*, 45, 410, 1884.
- ⁷Wallack O. Zur Kenntniss der Terpene und ätherischen Oele. *Ann Chem*, 327, 1885.
- ⁸La polimerización estereoespecífica del isopreno. Elena Ceașescu. *UNAM. ISBN-968-873-239-0, 1984.*
- ⁹Walling C.; Peisach J. Organic Reactions Under High Pressure. IV. The Dimerization of Isoprene. *J. Am. Chem. Soc.* 80: 5819–5824, 1958.
- ¹⁰Lebedev S. V. Synthetic Rubber. *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 45, 1249, 1913.
- ¹¹Binder J. L.; Eberly K. C.; Smith G. B. The dimers of isoprene. *Journal of polymer science*, 38, 133, 229, 1959.
- ¹²Abdiosko H.; Jenner G.; Deluzarca A. *et al.* Polymerization of conjugated dienes at high pressures. VIII. Iodine-initiated polymerization of isoprene under high pressure. *Die Makromolekulare Chemie Volume 146, Issue 1, pages 45–54, 1971.*
- ¹³Bridgman P. W.; Conant J. B. Irreversible transformations of organic compounds under high pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 15: 680-683, 1929.
- ¹⁴Conant J. B.; Tongberg C. O. Polymerization reactions under high pressure. I. Some experiments with isoprene and butyraldehyde. *J. Am. Chem. Soc.* 52, 1659, 1930.
- ¹⁵Jenner G. Polymerization of Conjugated Dienes at High-Pressures .10. Influence of Pressure Upon Microstructure of Anionic Polyisoprene. *Journal of Macromolecular Science-Chemistry A* 9: 83-93, 1975.
- ¹⁶Citroni M.; Ceppatelli M.; Bini R.; Schettino V. Dimerization and polymerization of isoprene at high pressures. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 3910-3917, 2007.
- ¹⁷<http://www.meemelink.com/>
- ¹⁸Gomez B.; Martín-Closas, C.; Barale G.; Thévenard F.; Guignard G. Frenelopsis (Coniferales: Cheirolepidiaceae) and related male organ genera from the lower Cretaceous of Spain. *Palaeontology* 197: 997-1036, 2002.
- ¹⁹<http://content.yudu.com/Library/A1p23s/Angiospermas/resources/15.htm>
- ²⁰Langenheim J. H. Amber: a botanical inquiry. *Science* 163, 1157-1169, 1969.
- ²¹Gough L. J.; Mills J. S. The composition of succinite (Balticamber). *Nature* 239, 527-528, 1972.
- ²²Lambert J. B.; Frye J. S.; Poinar G. O. Amber from the Dominican Republic: analysis by nuclear magnetic resonante spectroscopy. *Archaeometry* 27, 43-51, 1985.
- ²³Lambert J. B.; Beck C. W.; Frye J. S. Analisis of European amber by Carbon-13 nuclear magnetic resonante spectroscopy. *Archaeometry* 30, 248-263, 1988.
- ²⁴Beck C. W.; Wilbur E.; Meret S. Infrared spectra and the origin of amber. *Nature* 201, 256-257, 1964.
- ²⁵Wang H. A mineralogical study of amber from Xixia region, Henan Province. *Kuangwu Xuebao* 9, 338-344, 1989.

- ²⁶ Armstrong D. W.; Zhou, E. Y.; Zukowski J.; Kosmowska-Ceranowicz, B. Enantiomeric composition and prevalence of somebicyclic monoterpenoids in amber. *Chirality* 8, 39-48, 1996.
- ²⁷ Edwards H. G. M.; Farwell D. W. Fourier transform Raman spectroscopy of amber. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 52: 1119-1125, 1996.
- ²⁸ Brody R. H.; Edwards H. G. M.; Pollard A. M. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57: 1325-1338, 2001.
- ²⁹ Winkler W.; Kirchner E. C.; Asenbaum A.; Musso M. A Raman spectroscopic approach to the maturation process of fossil resins. *Journal of Raman Spectroscopy* 32: 59-63, 2001.
- ³⁰ Grimalt J. O.; Simoneit B. R. T.; Hatcher P. G.; Nissenbaum A. The Molecular Composition of Ambers. *Organic Geochemistry* 13: 677-690, 1988.
- ³¹ Paclt J. A system of Caustolites. *Tschermaks miner petrogr, Mitt.* 3, 332-347, 1953.
- ³² Broughton P. L. Conceptual framework for geographical-botanical affinities of fossil resins. *Can. J. Earth Sci.* 11, 583-594, 1974.
- ³³ Meuzelaar H. L. C.; Huai Huaying, Lo R.; Dworzanski J. Chemical composition and origin of fossil resins from Utah Wasatch Plateau coal. *Fuel Process. Technol.* 28, 119-134, 1991.
- ³⁴ Langenheim J. H.; Beck C. W. Infrared spectra as a means of determining botanical sources of amber. *Science* 149, 52-55, 1965.
- ³⁵ Anderson K. B.; Winans R. E. Structure and structural diversity in resinites as determined by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. *ACS Div. Fuel Chem. Prepr.* 36, 765-773, 1991.
- ³⁶ Amber, Resinite, and Fossil Resins. Editor(s): Ken B. Anderson, John C. Crelling. Volume 617. Publication Date (Print): May 05. Copyright © 1995 American Chemical Society. ISBN: 9780841233362, eISBN: 9780841215535. DOI: 10.1021/bk-1995-06171 Argonne National Laboratory, 1996.
- ³⁷ Stach E.; Mackowsky M. T.; Teichmüller M.; Teichmüller R.; Taylor G. H.; Chandra D. *Stach's. Textbook of Coal Petrology, 3rd edn, p. 535. Gebrüder. Borntraeger, Berlin, 1982.*
- ³⁸ Anderson, K. B.; Botto, R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere-III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite. *Org. Geochem.* 20, 1027-1038, 1993.
- ³⁹ Anderson, K. B. The nature and fate of natural resins in the geosphere. IV. Middle and upper Cretaceous amber from the Taimyr Peninsula, Siberia-evidence for a new form of polyabdanoid resinite and revision of the classification of Class I resinites. *Org. Geochem.* 21, 209-212, 1994.
- ⁴⁰ Anderson, K. B. The nature and fate of natural resins in the geosphere. V. New evidence concerning the structure, composition and maturation of Class I (polyabdanoid) resinites. *In Amber, Resinite and Fossil Resins (Edited by Anderson, K. B. and Crelling, J. C.), pp. 105-129. ACS Symposium Series 617, ACS publications, 1995.*
- ⁴¹ Beck C. W.; Greenlie J.; Diamond M. P.; Macchiarulo A. M.; Hannenberg A. A.; Hauck M. S. The chemical identification of baltic amber at the Celtic oppidum Staré Hradisko in Moravia. *Journal of Archaeological Science* 5: 343-354, 1978.
- ⁴² Langenheim J. H. Biology of Amber-Producing Trees: Focus on Case Studies of *Hymenaea* and *Agathis*. *American Chemical Society* 31, 1995.
- ⁴³ Mills J. S.; White R.; Gough L. J. The chemical composition of Baltic amber. *Chemical Geology* 47: 15-39, 1984.
- ⁴⁴ Cunningham A.; Gay I. D.; Oehlschlanger A. C.; Langenheim J. H. ¹³C NMR and IR. analyses of the structure, aging and botanical origin of Dominican and Mexican ambers. *Phytochemistry* 22, 965-968, 1983.
- ⁴⁵ Mills J. S.; White R. Natural resins and lacquers. *In The Organic Chemistry of Museum Objects, Chap. 8, pp. 83-110. Butterworths, London, 1987.*

- ⁴⁶Lambert J. B.; Frye J. S.; Poinar G. O. Analyses of North American amber by Carbon-13 NMR spectroscopy. *Geoarchaeology* 5, 43-52, 1990.
- ⁴⁷Carman R. M.; Cowley D. E.; Marty R. A. Diterpenoids. 25. Dundathic Acid and Polycommunic Acid. *Australian Journal of Chemistry* 23: 1655, 1970.
- ⁴⁸Carman R. M.; Deeth H. C. Diterpenoids XXVI. A new diterpenoid from the oleoresin of *Callistris columellaris*. *Australian Journal of chemistry* 24: 353, 1971.
- ⁴⁹Thomas B. R. The chemistry of the order Araucariales. Part 4. The bled resins of *Agathis australis*. *Acta Chem. Scand.* 20, 1074-1081, 1966.
- ⁵⁰Thomas B. R. Kauri resins-modern and fossil. In *Organic Geochemistry-Methods and Results* (Edited by Eglinton G. and Murphy M. J, T.), pp. 599-618. *Springer, Berlin*, 1969.
- ⁵¹Thomas B. R. Modern and fossil plant resins. In *Phytochemical Phylogeny* (Edited by Harborne J. B.), pp. 59-79. *Academic Press, New Cork*, 1970.
- ⁵²Gough L. J.; Mills J. S. The chemical composition of Succinite (Baltic Amber). *Nature* 239, 527-528, 1972.
- ⁵³Arya V. P.; Enzell C.; Erdtman H.; Kubota T. Communic Acid, a new diterpene acid from *Juniperus Communis* L. *Acta Chemica Scandinavica* 15: 225, 1961.
- ⁵⁴Arya V. P.; Erdtman H.; Kubota T. Chemistry of the natural order cupressales-41: The structure and stereochemistry of communic acid. *Tetrahedron* 16: 255-263, 1961.
- ⁵⁵Carman R. M.; Dennis N. The diterpene acids of *Agathis Robusta* oleoresin. *Australian Journal Chemistry* 17: 390-392, 1965.
- ⁵⁶Rowe J. W. The common and systematic nomenclature of cyclic diterpenes. *Naval stores: production, chemistry, utilization* (Edited by Zinkel D F and Russel J) 331-345, 1989.
- ⁵⁷Robles J.; Martinez-Richa A.; Villanueva M. *Ab initio* study of the reactivity and plausible polymerization process of a labdatriene monomer. *Computational and Theoretical Polymer Science* 10: 473-480, 2000.
- ⁵⁸Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Barrero A. F. Componentes de los frutos de *Juniperus Communis* L. *Anales de Química* 69: 1065, 1973.
- ⁵⁹Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Miguel-del-Corral M. J. Componentes del los frutos de *Juniperus Oxycedrus* L. III. *Anales de Química* 70: 1015, 1974.
- ⁶⁰Chuah Y. S.; Ward A. D. A Correlation of Callitrisic-Acid with Podocarpic-Acid. *Australian Journal of Chemistry* 22, 1333-6, 1969.
- ⁶¹Simoneit B. R. T.; Grimalt J. O.; Wang T. G.; Cox R. E.; Hatcher P. G.; Nissenbaum A. Cyclic terpenoids of contemporary resinous plant detritus and of fossil woods, ambers and coals. *Organic Geochemistry* 10: 877-889, 1986.
- ⁶²Langenheim J. H.; Foster C. E.; McGinley R. B. Inhibitory effects of different quantitative compositions of *Hymenaea* leaf resins on a generalist herbivore *Spodoptera exigua*. *Biochem. Systematics Ecol.* 8, 385-396, 1980.
- ⁶³Grimalt J. O.; Simoneit B. R. T.; Hatcher P. G. The chemical affinities between the solvent extractable and the bulk organic matter of fossil resin associated with an extinct *Podocarpaceae*. *Phytochem.* 28, 1167-1171, 1989.
- ⁶⁴Mosini V.; Forcellese L. F.; Nicoletti R. Presence and origin of volatile terpene in succinite. *Phytochemistry*, 19, pp-679-680, 1980.
- ⁶⁵Wilson M. A.; Collin P. J.; Vassallo A. M.; Russell N. J. The nature of olefins and carboxyl groups in an Australian brown coal resin. *Organic Geochemistry* 7: 161-168, 1984.
- ⁶⁶Wilson M. A.; Hanna J. V.; Cole-Clarke P. A.; Willett G. D.; Greenwood P. F. Extraction and methylation of Latrobe Valley resinites. *Organic Geochemistry* 18: 555-565, 1992.
- ⁶⁷Beck C. W. Spectroscopic Investigations of Amber. *Applied Spectroscopy Reviews* 22: 57-110, 1986.
- ⁶⁸Clifford D. J.; Hatcher P. G. Maturation of Class Ib (polylabdanoid) resinites. In: *Amber, Resinite, and Fossil Resins*, edited by Anderson K. B. and Crelling J. C., p. 92-104, 1995.

- ⁶⁹ Clifford D. J.; Hatcher P. G. Structural transformations of polylabdanoid resinites during maturation. *Organic Geochemistry* 23: 407-418, 1995.
- ⁷⁰ Van Aarssen B. G. K.; Deleeuw J. W. Structural Elucidation of Polymeric Diterpenoids in Fossil and Present-Day Gymnosperm Resins by Means of Pyrolysis Combined with GC-MS. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 201: 105-Fuel, 1991.
- ⁷¹ Van Aarssen B. G. K.; Hessels J. K. C.; Abbink O. A.; de Leeuw J. W. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1231-1246, 1992.
- ⁷² Clifford D. J.; Hatcher P. G.; Botto R. E.; Muntean J. V.; Michels B.; Anderson K. B.. The nature and fate of natural resins in the geosphere - VIII. NMR and Py-GC-MS characterization of soluble labdanoid polymers, isolated from Holocene Class I resins. *Organic Geochemistry* 27: 449-464, 1996.
- ⁷³ Clifford D. J.; Hatcher P. G.; Botto R. E.; Muntean J. V.; Anderson K. B. The nature and fate of natural resins in the geosphere. IX: Structure and maturation similarities of soluble and insoluble polylabdanoids isolated from Tertiary Class I resinites. *Organic Geochemistry* 30: 635-650, 1999.
- ⁷⁴ Martinez-Richa A.; Vera-Graziano R.; Rivera A.; Joseph-Nathan P. A solid-state ¹³C NMR analysis of ambers. *Polymer* 41: 743-750, 2000.
- ⁷⁵ Guiliano M.; Asia L.; Onoratini G.; Mille G. Applications of diamond crystal ATR FTIR spectroscopy to the characterization of ambers. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 67: 1407-1411, 2007.
- ⁷⁶ Murae T.; Shimokawa S.; Aihara A. Pyrolytic and Spectroscopic Studies of the Diagenetic Alteration of Resinites. In: *Amber, Resinite, and Fossil Resins. American Chemical Society*, p. 76-91, 1996.
- ⁷⁷ Villanueva-García M.; Martinez-Richa A.; Robles J. Assignment of vibrational spectra of labdatriene derivatives and ambers: A combined experimental and density functional theoretical study. *Arkivoc* 2005 (vi), ISSN 1424-6376. 449-458, 2005.
- ⁷⁸ <http://webbook.nist.gov/chemistry/> y <http://www.sigmaaldrich.com>
- ⁷⁹ Tappert R.; Wolfe A. P.; McKellar R. C.; Tappert M. C.; Muehlenbachs K. Characterizing Modern and Fossil Gymnosperm Exudates Using Micro-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Int J Plant Sci* 172: 120-138, 2011.
- ⁸⁰ Smith G. D.; Clark R. J. H. Raman microscopy in archaeological science. *Journal of Archaeological Science* 31: 1137-1160, 2004.
- ⁸¹ Edwards H. G. M.; Falk M. J. Fourier transform Raman spectroscopic study of ancient resins: A feasibility study of application to archaeological artefacts. *Journal of Raman Spectroscopy* 28: 211-218, 1997.
- ⁸² Edwards H. G. M.; Farwell D. W.; Villar S. E. J. Raman microspectroscopic studies of amber resins with insect inclusions. *Spectrochimica Acta A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 68: 1089-1095, 2007.
- ⁸³ Moreno Y. M.; Christensen D. H.; Nielsen O. F. A NIR-FT-Raman spectroscopic study of amber. *Asian Journal of Spectroscopy* 4: 49-56, 2000.
- ⁸⁴ Shen Z. X.; Yee S. L.; Tay T. S.; Qin L.; Tang S. H. Amber identification using micro-Raman spectroscopy. *Asian Journal of Spectroscopy*, 1: 127-133, 1997.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

ÍNDICE CAPÍTULO 2

CAPÍTULO 2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES	51
ÍNDICE CAPÍTULO 2	52
2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.	53
2.1. Introducción.	53
2.2. Extracción y obtención de los labdanos.	54
2.3. Técnicas experimentales espectroscópicas.	55
2.3.1. Espectroscopia Infrarroja, IR.	58
2.3.2. Instrumentación Infrarroja.	59
2.3.3. Medidas de Infrarrojo por ATR.	61
2.3.4. Espectroscopia Raman.	62
2.3.5. Instrumentación Raman.	63
2.4. Otras técnicas utilizadas.	65
2.4.1. Celdas de alta presión. Montaje.	65
2.4.2. Método de análisis térmico. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).	69
2.4.3. Análisis Termogravimétrico (ATG ó TGA).	72
2.4.4. Calentamiento de muestras para Raman. Placa calefactora.	75
2.4.5. Envejecimiento por UV.	76
2.4.6. Metodología DFT.	77
2.5. REFERENCIAS CAPÍTULO 2.	80

2. MÉTODOS Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

2.1. Introducción.

Una vez visto en el Capítulo de Introducción de esta Tesis todo lo referente a las resinas fósiles, haciendo hincapié en los estudios de éstas a través de las **técnicas espectroscópicas**, y habiendo presentado su relación con los ácidos comúnicos, se está en disposición de proseguir con los objetivos del presente trabajo, que no eran otros que los de estudiar los ácidos comúnicos en condiciones extremas y, su evolución por espectroscopia infrarroja y Raman, apoyándose en otras técnicas experimentales. El cómo obtener estos compuestos y la **descripción de las técnicas utilizadas**, será el hilo conductor de este capítulo.

Aquí se hará referencia a la obtención de las muestras de los diferentes isómeros de los ácidos comúnicos, a su preparación para los experimentos y a las numerosas técnicas experimentales que se han utilizado para las medidas de estos diterpenos al someterlos a condiciones extremas.

La serie de experimentos en los ácidos comúnicos han consistido en:

- Análisis térmico de las muestras por **DSC** (*Differential Scanning Calorimetry*).
- Análisis termo-gravimétrico (**ATG**) de los ácidos comúnicos.
- Simulación por **DFT** (*Density Functional Theory*) de los espectros infrarrojos y Raman de los ácidos comúnicos.
- Toma de espectros **Raman *in situ* a alta temperatura** con la ayuda de una placa calefactora.
- Toma de espectros **Infrarrojo** a temperatura ambiente de muestras **previamente sometidas a alta temperatura**, calentando en placa calefactora y en horno convencional **al aire**, según el caso.
- Toma de espectros Infrarrojo de muestras calentadas (en horno convencional y residuo recuperado del análisis térmico) en condiciones normales, pero esta vez **en atmósfera inerte**, y consiguiente comparación de los resultados con los obtenidos en el punto anterior.
- Toma de espectros Raman de muestras sometidas a alta presión, alojadas en celdas **SAC** (*Sapphire Anvil Cell*).
- Toma de espectros Infrarrojos de muestras a presión atmosférica, pero previamente sometidas a alta presión.
- Sometimiento de las muestras a simulación de **envejecimiento por luz UV** (ultravioleta), y medida de su efecto por espectroscopia infrarroja de **ATR** (*Attenuated total reflectance*).
- Medidas de Infrarrojo y Raman de una serie de resinas fósiles de diferente grado de maduración.

Primeramente, para la obtención de los productos con los que se ha hecho la presente Tesis Doctoral, y debido a que no son comerciales estos ácidos, han tenido que ser extraídos directamente de productos de la naturaleza. Una vez obtenidos estos productos, han sido sometidos a condiciones extremas de temperatura, presión y

envejecimiento por UV, para su estudio espectroscópico. Paralelamente, han sido sometidos a un análisis térmico.

Para proceder con **los experimentos a alta temperatura** de los ácidos comúnicos, éstos no han necesitado de ningún tratamiento particular, más que el de verse incrementada su temperatura. Para unos experimentos, más concretamente para los de espectroscopia Raman *in situ* a alta temperatura, se ha utilizado una placa calefactora cerrada donde se han alojado las muestras y se le ha ido elevando la temperatura paulatinamente; para el resto de experimentos donde se ha tomado el espectro infrarrojo a muestras previamente sometidas a alta temperatura (y posteriormente empastilladas con KBr), se ha utilizado un horno convencional, para pre-calentarlas, o bien se han aprovechado los residuos recuperados del análisis térmico para ver el diferente comportamiento de los compuestos con la composición atmosférica (esto es, en atmósfera convencional ó de N₂ respectivamente).

Para los **experimentos de alta presión**, sí ha hecho falta más elaboración, pues las muestras han sido confinadas en celdas de alta presión de yunque de zafiros (SAC), lo que lleva implícito el montaje de dichas celdas. En cuanto a los **experimentos de envejecimiento de UV**, tampoco ha hecho falta tratamiento previo de las muestras, simplemente alojarlas en un horno convencional de UV para simular los efectos dañinos de la luz solar.

Para el análisis de los efectos en nuestros labdanos de estas condiciones extremas, como ya se ha dejado entrever, se ha utilizado la espectroscopia Raman (para algunos experimentos medidas *in situ* junto con la placa calefactora) e Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) para otros (con empastillado con KBr unas veces y a través de microscopio para IR sin empastillar otras). Para las medidas de IR de los comúnicos sometidos a **envejecimiento UV**, se ha utilizado la técnica de Reflectancia Atenuada Total, (ATR, *Attenuated total reflectance*). Junto a todas estas medidas experimentales, aprovechando la infraestructura de nuestro propio grupo de investigación, se ha llevado a cabo por **DFT (Density Functional Theory)** cálculos teóricos para la simulación espectral IR y Raman de las moléculas utilizadas en este trabajo.

Como complemento a la labor experimental con los comúnicos, se han realizado medidas FTIR y FT-Raman (por Transformada de Fourier) de resinas fósiles de, resinita de Borneo, ámbar del Báltico, ámbar de la República Dominicana, copal de Colombia, copal de Madagascar (todos ellos comerciales y datados geológicamente) y, copal comercial contemporáneo.

2.2. Extracción y obtención de los labdanos.

Como ya se ha tratado en el Capítulo anterior, parece ser que el componente principal del enmarañado polimérico de las resinas fósiles son los compuestos labdánicos, más concretamente los ácidos comúnicos, así como sus formas reducidas, y fue sobre ellos directamente donde se planteó realizar el presente trabajo experimental.

Dado que ninguno de los ácidos labdratrienos son comerciales en ninguna casa del mundo, se tuvo que investigar la forma de obtenerlos, encontrando afortunadamente a un grupo de Investigación español (Grupo de Investigación de Biotecnología de Hongos y Síntesis de Moléculas Bioactivas, de la Universidad de Granada) dirigido por el profesor

Barrero *et al.*,¹⁻⁴ que hacía varias décadas habían trabajado en su extracción a partir de las **arcéstidas**ⁱ de las plantas de *Juniperus* existentes en la Península Ibérica (

Tabla 2. 1) y de la arcéstidas del ciprés (ambas de la familia de las **Cupresáceas**).

Sección	Especie	$\Delta^{13(16)}$ (iso-)	cis-	trans-
Oxycedrus	<i>J oxycedrus</i>	98	1	1
	<i>J communis</i>	48	36	15
Sabina	<i>J sabina</i>	2	12	86
	<i>J thurifera</i>	1	62	37
	<i>J phoenicea</i>	2	51	47

Tabla 2. 1. Proporciones de los isómeros $\Delta^{13(16)}$ (iso- ó mirceo-, cis- y trans-, de los ácidos comúnicos presentes en las bayas de las diferentes especies de *Juniperus* (J) autóctonas de la península ibérica.⁴

Durante este proceso de extracción, más concretamente de las arcéstidas del enebro común (*Juniperus communis* L.), de las del enebro rojo o cedro español (*Juniperus oxycedrus* L.) y del ciprés (*Cupressus sempervivens* L.), mostradas en la Figura 2. 1, se obtuvieron los ácidos trans-, cis- e iso- comúnico y una mezcla de sus alcoholes.

Para todos los detalles de la receta de extracción en el laboratorio de los ácidos comúnicos, se remite al Apéndice VIII.



Figura 2. 1. a) Arcéstidas del enebro común (*Juniperus communis* L.), b) arcéstidas del enebro rojo o cedro español (*Juniperus oxycedrus* L.); c) arcéstidas del ciprés (*Cupressus sempervivens* L.).

ⁱ Los género *Juniperus* y *Cupressus* pertenecen a la familia de las Cupresáceas y está formado taxonómicamente por unas 60 especies de enebros y sabinas, que viven en el hemisferio boreal preferentemente en terrenos áridos. Pueden ser coníferas arbóreas o simplemente arbustos, que varían en tamaño y forma, esto es, desde árboles de 20 a 40 m de alto, hasta arbustos columnares o rastreros con largas ramas. Son de hoja siempre verde, y según las especies, son resinosos y de hojas aciculares (forma de aguja) o escumiformes (en forma de escama) que se disponen opuestas o verticiladas sobre las ramas. Bien pueden tratarse de plantas monoicas o dioicas, es decir, con flores masculinas y femeninas separadas sobre el mismo pie o sobre pies distintos. Los conos de semillas son muy característicos, globosos u ovoides, tienen la característica de ser siempre carnosos, en forma de **baya** que reciben el nombre de **gálbulo** o **arcéstida**, con 3-9 escamas fértiles, casi soldadas, que albergan una semilla cada una.

2.3. Técnicas experimentales espectroscópicas.

Lo fundamental de la parte experimental de esta Tesis, ha consistido en la utilización de la espectroscopia vibracional. La espectroscopia vibracional es una técnica ampliamente utilizada por los investigadores desde los años cuarenta, particularmente gracias al desarrollo de espectrómetros de Infrarrojo (IR), y la espectroscopia Raman, ambas técnicas son fiables y fáciles de usar.

La Espectroscopia es el estudio de la interacción entre la radiación electromagnética y la materia, con aplicaciones muy variadas en diferentes disciplinas científicas. El análisis espectral en el cual se basa, permite detectar la dispersión, la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas longitudes de onda, y relacionar éstas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

Las técnicas espectroscópicas producen información crucial, a menudo única, sobre las propiedades de los materiales en diferentes condiciones de temperatura y presión. Dan una información fiable de la identificación de transiciones de fase, reactividad, geometría molecular, enlace químico,...etc. Los espectros de vibración aparecen cuando la absorción de energía radiante produce cambios en la energía de vibración molecular. Sólo están permitidas ciertas energías discretas en las moléculas y, la absorción de luz corresponde a una transición entre dos niveles de energía. Por esta razón, los espectros de vibración son discontinuos. Las moléculas pueden absorber fotones cuyas energías sean exactamente iguales a la diferencia entre dos niveles de energía de vibración, dando lugar a un espectro de vibración. Las diferencias encontradas en los espectros de vibración son aproximadamente, cien veces mayores que las correspondientes a los espectros de rotación. Puesto que los cambios espectrales de rotación son relativamente pequeños, tienen como efecto el ensanchamiento de las banda de vibración-rotación.

Una molécula puede considerarse, en una primera aproximación, como un conjunto de bolas y muelles, representando las bolas a los núcleos y los muelles a los enlaces químicos. Tal sistema puede vibrar de acuerdo a un amplio número de esquemas complejos, resultando para una molécula de n átomos, que existen $3n-6$ vibraciones normales ($3n-5$ si se trata de una molécula lineal). Con el fin de describir por completo el movimiento de los núcleos de una molécula, se obtienen la cantidad de $3n-6$. Para ello, se especifican tres coordenadas para cada núcleo (por ejemplo, las coordenadas cartesianas x , y , z , ver Figura 2. 2). De esta manera, para una molécula con n átomos se requieren $3n$ coordenadas, y se dice que la molécula tiene $3n$ grados de libertad. Sin embargo, no todos son modos de vibración, tres de ellos describen la traslación de la molécula como una unidad rígida. Esta puede caracterizarse completamente empleando las tres coordenadas del centro de masas.

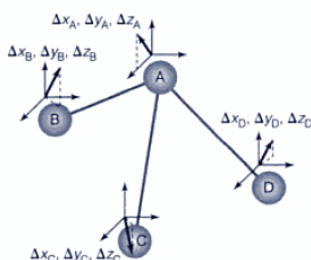


Figura 2. 2. Para una molécula con n átomos se requieren $3n$ coordenadas, y se dice que la molécula tiene $3n$ grados de libertad. Para una molécula con n átomos, siempre habrá tres movimientos que describan la traslación de la molécula como una unidad rígida.

Las **vibraciones fundamentales** son siempre **simétricas o antisimétricas** con respecto a un centro de simetría. Una vibración que es simétrica con respecto a un centro de simetría es aquella para la que el vector de desplazamiento con respecto a cualquier átomo, cuando se refleje en el centro de simetría, coincidirá con el vector del correspondiente átomo que sea su imagen especular. Para una vibración antisimétrica, cada vector de desplazamiento, cuando se refleje en el centro de simetría, será el opuesto del vector real de desplazamiento del átomo que sea su imagen especular.

En una molécula diatómica sólo es posible una vibración, en la que la distancia entre los átomos varía periódicamente. En una molécula poliatómica las vibraciones de los átomos son mucho más complejas y adoptan diversas formas. Sin embargo, el movimiento aparentemente desordenado de los átomos puede expresarse como combinación lineal de un número limitado de vibraciones independientes denominadas **modos normales de vibración** o vibraciones normales (ver Figura 2. 3). En una molécula poliatómica hay dos tipos principales de vibraciones localizadas de los enlaces de una molécula: vibracionales de tensión y vibracionales de deformación. Las **vibraciones de tensión, simétricas ó antisimétricas (v_s ó v_{as} , *stretching*)**, consisten en un movimiento rítmico a lo largo de los ejes de los enlaces, que da lugar a aumentos y disminuciones teóricas de las distancias interatómicas. Las **vibraciones de deformación, en el plano (δ , *bending in the plane [i.p.p.]*) ó fuera del plano (γ , *bending out of plane [o.o.p.]*)** consisten en la variación periódica en el ángulo de enlace entre uniones de dos átomos con uno común, en el movimiento de un grupo de átomos respecto a otros inmóviles o bien, en el movimiento de dos grupos, uno respecto de otro. Estas deformaciones ó flexiones pueden ser de: tijera en el plano (***scissoring*, δ**), de balanceo (***rocking*, ρ**) de cabeceo o coleteo (***wagging*, ω**) ó de torsión (***twisting*, τ**).

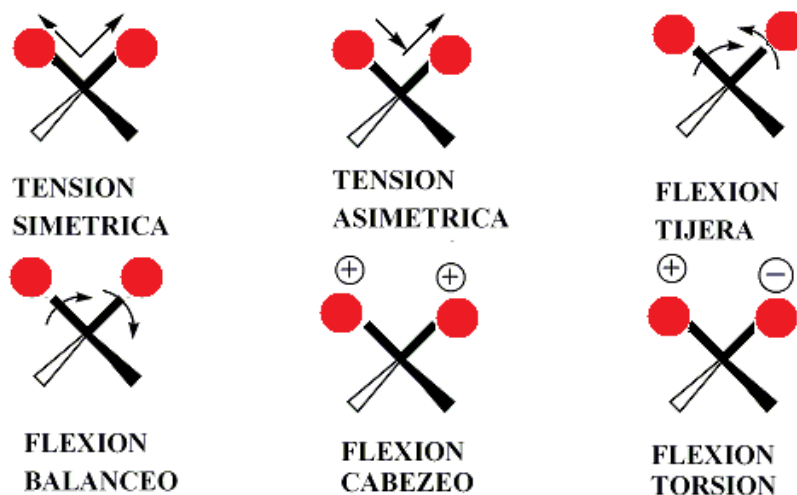


Figura 2. 3. Modelos normales de vibración o vibraciones normales. Tensiones simétrica y antisimétrica (v_s , v_{as} respectivamente); Flexiones de: Tijera (*scissoring*, δ); Balanceo (*rocking*, ρ); Cabeceo/Coleteo (*wagging*, ω); Torsión (*twisting*, τ).

El número de modos de vibración calculado a partir de los grados de libertad de las moléculas, no tienen que ser exactamente aquellos que finalmente aparezcan en los espectros experimentales, ya que el número puede aumentar por bandas que no son fundamentales (modos no fundamentales), a saber, **tonos de combinación, armónicos (sobretonos) y tonos de diferencia**.

Un **tono de combinación** es la suma de dos o más frecuencias diferentes, tales como ν_1 y ν_2 (esto es, el fotón absorbido excita las vibraciones 1 y 2 al mismo tiempo). Son suma o diferencia de dos o más vibraciones fundamentales.

Un armónico o **sobretono** es un múltiplo de una frecuencia dada, como 2ν (primer armónico), 3ν (segundo armónico)..., de baja intensidad a frecuencia doble o triple de la fundamental. Un **tono de diferencia** es la resta entre dos frecuencias como ν_1 y ν_2 , si la molécula está ya en un estado de vibración excitado (ν_2) y absorbe suficiente energía radiante adicional para alcanzar otro estado excitado de vibración. La energía de una vibración, y por consiguiente, la longitud de onda de su banda de absorción, puede ser influida por otras vibraciones de la molécula. Entre otros casos, el acoplamiento tiene lugar cuando hay un átomo común a dos vibraciones; la intensidad es mayor cuando los grupos acoplados tienen energías individuales similares. Por último, la **resonancia de Fermi**, aparece cuando junto a una banda de vibración fundamental hay otra secundaria, la intensidad de la banda fundamental puede ser anormalmente aumentada o puede desdoblarse en dos.

Las técnicas espectroscópicas por excelencia para el estudio vibracional de los enlaces son el infrarrojo (IR) y Raman. Ambas proporcionan información cualitativa y cuantitativa fundamental sobre los niveles de energías moleculares, geometría molecular, enlace químico, así como sobre los mecanismos y equilibrios de las reacciones químicas.

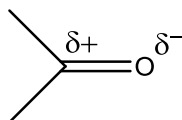
2.3.1. *Espectroscopia Infrarroja, IR.*

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético se encuentra situada entre los límites de las regiones del espectro visible y de las microondas, es decir entre 14.000 cm^{-1} y 10 cm^{-1} . La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, siendo este criterio respecto al espectro visible. El infrarrojo medio (región entre $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) es utilizado para el estudio de las vibraciones fundamentales, coincidiendo con el intervalo que nos interesa para el presente trabajo.

Cuando una molécula absorbe radiación en esta zona del espectro electromagnético, la energía de estas vibraciones moleculares puede detectarse y medirse obteniendo un espectro infrarrojo. Por tanto, este tipo de espectroscopia considera los tránsitos entre diferentes niveles vibracionales de una molécula. A estas transiciones, les acompañan otras de menor energía, que son las rotacionales, que hacen que en un espectro vibracional las diferentes absorciones se detecten en forma de bandas más ensanchadas, en lugar de líneas, ya que un cambio energético entre dos niveles vibracionales está acompañado por un buen número de transiciones rotacionales.

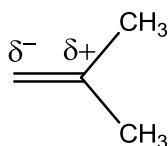
Las absorciones vibracionales de **infrarrojo**, están sometidas a unas reglas de selección. Para que una molécula (o grupo o enlace) absorba o emita en la zona del infrarrojo, es necesario que el modo de vibración normal produzca una **variación de su momento bipolar**, es decir, debe producirse un desplazamiento temporal del centro de gravedad eléctrico, se dice entonces de él que es un **modo activo en IR**. La mayor parte de las moléculas orgánicas son asimétricas o su simetría es muy reducida, por lo que la mayoría de sus enlaces dan lugar a bandas de absorción en el espectro infrarrojo. La intensidad de las bandas del espectro infrarrojo, va a depender en gran medida de la variación del momento bipolar. Cuanto mayor sea esta variación, mayor será la intensidad de la banda.

Centrando el asunto en algunos enlaces de los grupos funcionales que se tratarán en esta Tesis, tenemos que, por ejemplo en el encales $C=O$, debido a la gran diferencia de electronegatividad existente entre el carbono y el oxígeno, el grupo carbonilo posee una polarización permanente:



Las vibraciones de tensión del enlace $C=O$, aumentan temporalmente el momento bipolar y dan lugar a una intensa banda de absorción. Este comportamiento es extensivo a otros enlaces fuertemente polarizados como el $C-H$, $C-O$, $O-H$,...etc. Lo que dará a lugar a bandas intensas en IR.

Sin embargo, otros enlaces como el $C=C$, $C-C$ en hidrocarburos, están muy débilmente polarizados:



En estos casos, las vibraciones de tensión originan bandas de absorción muy débiles. Si la molécula posee un centro de simetría y todas las vibraciones son simétricas respecto de dicho centro, sucede que las bandas de tensión de determinados enlaces no son observables en el infrarrojo.

2.3.2. Instrumentación Infrarroja.

Los espectrofotómetros convencionales de IR tienen un sistema óptico formado por una fuente de luz que es un filamento que se mantiene “al rojo”, componentes ópticos hechos de KBr o $NaCl$ (materiales que no absorben la radiación IR) y un fotodetector que es sensible a la luz IR.

Los espectrofotómetros infrarrojos más modernos son del **tipo de transformada de Fourier** (FTIR), que se basan en el principio del **interferómetro de Michelson**. Su funcionamiento se basa en la división de un haz coherente de luz en dos haces para que recorran caminos diferentes y luego converjan nuevamente en un punto. De esta forma se obtiene lo que se denomina la “figura” de interferencia que permitirá medir pequeñas variaciones en cada uno de los caminos seguidos por los haces. En la Figura 2. 4 se muestra un esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR cuyo componente esencial es un interferómetro de Michelson que está formado por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y otro móvil. Cuando la luz colimada procedente de la fuente incide sobre el divisor de haz se divide en dos rayos que se reflejan en cada uno de los espejos y vuelven al divisor de haz, siendo conducidos por un sistema de espejos hasta el detector a través de la muestra.

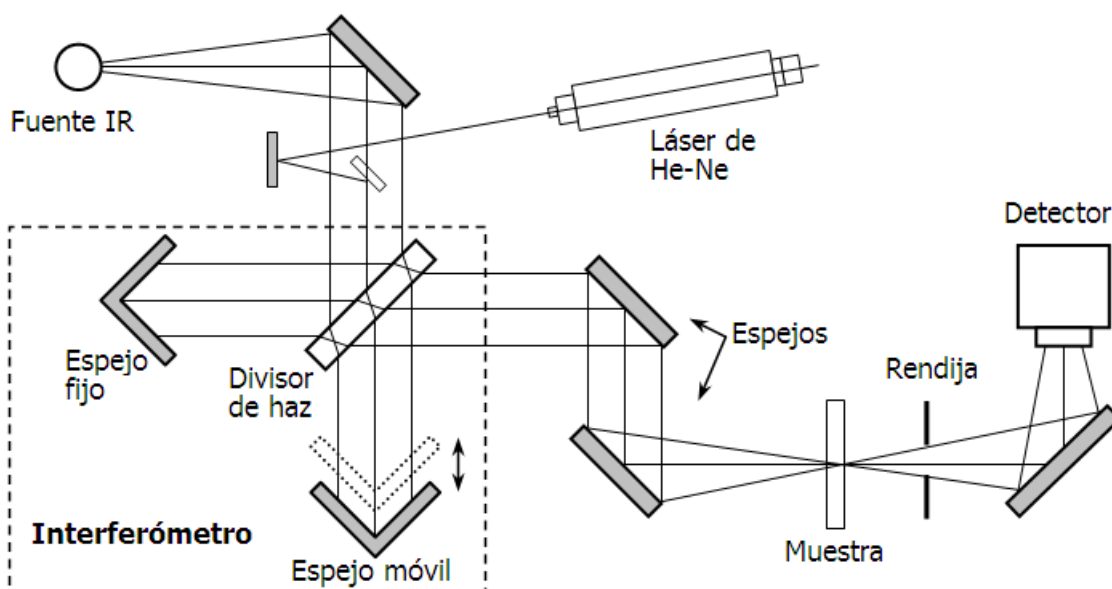


Figura 2. 4. Esquema del sistema óptico de un espectrofotómetro FTIR. En el esquema general del espectrofotómetro FTIR aparece, además de la fuente de luz infrarroja, un láser de He/Ne cuya finalidad es el calibrado interno del interferómetro de Michelson. Un láser de He/Ne produce radiación monocromática de 632.8 nm, que cuando incide sobre el interferómetro da lugar a un patrón de interferencia periódico.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) es una técnica que se utiliza para obtener un espectro infrarrojo de absorción, emisión, fotoconductividad o dispersión Raman de un sólido, líquido o gas. Un espectrómetro FTIR simultáneamente recoge los datos espectrales en un amplio rango espectral. Esto confiere una ventaja significativa sobre un espectrómetro dispersivo que mide la intensidad en un intervalo estrecho de longitudes de onda a la vez. En FTIR la salida analógica del detector es amplificada y transformada en una señal digital. Este interferograma digital se trata numéricamente, mediante una transformación de Fourier, para dar lugar al espectro. El término espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es originario del hecho de que una transformada de Fourier (un algoritmo matemático) se requiere para convertir los datos en bruto en el espectro real.

La ventaja fundamental de la técnica FTIR frente al IR dispersivo convencional, es la rapidez en la adquisición del espectro debido a que se adquieren simultáneamente todas las componentes de frecuencia del espectro, lo que permite acumular un gran número de espectros en poco tiempo, con la consiguiente mejora en la relación señal/ruido. Esto es especialmente importante en las regiones del espectro infrarrojo en que la fuente tiene una emisión débil y/o el detector es poco sensible.

Para los experimentos de infrarrojo que se han llevado a cabo en el presente trabajo, (y siempre que se ha contado con suficiente cantidad de muestra para realizar un empastillado en KBr) se ha utilizado el equipo infrarrojo Nicolet Magna IR-750, cuyas características son: Detector DTGS-KBr, beam-splitter de KBr, fuente infrarroja Ever-Glo. Las condiciones en que los espectros han sido tomados son 128 barridos a 4 cm^{-1} de resolución. Las pastillas de KBr/muestra han sido preparadas en prensa Graseby-Specac 15.011; el KBr empleado es de la marca Sigma-Aldrich FTIR grade.

Cuando los experimentos de las muestras han tenido lugar en el interior de las celdas a alta presión, y debido a la ínfima cantidad de materia recuperada, los espectros infrarrojos han tenido lugar a través de un microscopio de infrarrojo acoplado que no

necesita empastillar la muestra (en un primer momento se intentó realizar los experimentos con las muestras alojadas en el interior de los yunques, con la celda cerrada, pero fue imposible). Las características de este equipo son: microscopio Spectra-Tech IR-Plan, con objetivo Cassgrein 15x y detector refrigerado de tipo MCT-A. En este caso las condiciones de medida han sido distintas, con resolución de 8 cm^{-1} y número de barridos variable (entre 100 y 256, siempre buscando obtener la mayor relación señal/ruido).

2.3.3. Medidas de Infrarrojo por ATR.

La Reflectancia Atenuada Total, (ATR, *Attenuated total reflectance*), es una técnica de muestreo utilizada en conjunción con la espectroscopia infrarroja que permite examinar directamente muestras en cualquier estado de agregación sin ningún tipo de preparación previa, poniéndolas en contacto con un material de alto índice de refracción, siempre más alto que el de la muestra estudiada.

El ATR utiliza la propiedad de la reflexión total interna (reflectancia interna) de los materiales con un alto índice de refracción que resulta al incidir una onda, en este caso un haz infrarrojo, sobre el mismo. El diamante es con mucho, el mejor material/cristal para utilizar en ATR debido a su durabilidad y por ser inerte, siendo el componente “estrella” de este tipo de aparatos.

El fundamento de los ATR (ver esquema en la Figura 2. 5) de diamante es sencillo, un haz de luz infrarroja con un cierto ángulo se hace incidir sobre un prisma de diamante en contacto directo con la muestra objeto de estudio. Esta reflexión interna crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal en contacto con la muestra.

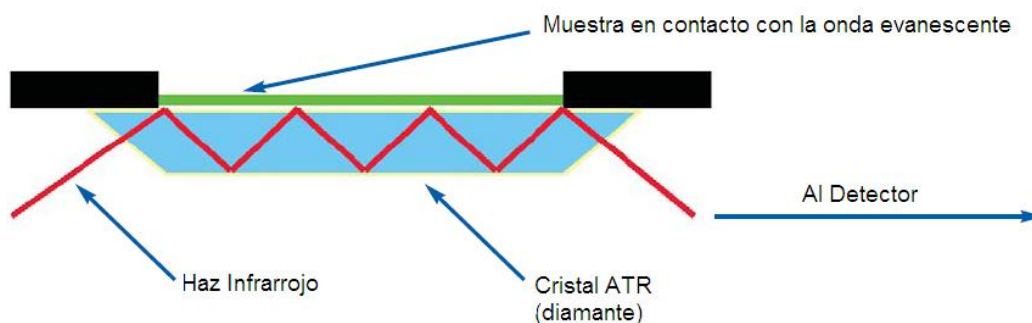


Figura 2. 5. Fundamento de la técnica de ATR, *Attenuated Total Reflectance*.

En las regiones del espectro infrarrojo, donde la muestra absorba energía, la onda evanescente será atenuada o alterada. Toda esta señal es dirigida hacia el extremo opuesto del cristal y es pasada al detector del espectrómetro. El sistema genera entonces un espectro infrarrojo.

Dentro de la parte experimental del presente trabajo, para identificar la composición de los materiales terpénicos, así como determinar los cambios químicos provocados por la **radiación UV al emular el envejecimiento químico**, se ha utilizado un equipo Thermo Nicolet 380 con detector DTGS, con un intervalo de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ y resolución 4 cm^{-1} ; con un registro de espectros 64 barridos. El accesorio de reflexión total atenuada (ATR)

es de cristal de diamante (el equipo utilizado se muestra en la Figura 2. 6). Los espectros han sido adquiridos y analizados con el software Omnic v 7.3.



Figura 2. 6. Equipo de ATR utilizado para la captación de los espectros IR, de las muestras sometidas a envejecimiento de UV.

2.3.4. Espectroscopia Raman.

La **espectroscopia Raman** es una técnica de análisis de alta resolución y no destructiva que se aplica directamente sobre el material inorgánico u orgánico a analizar, sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza. Además es una técnica de caracterización común en el área de las altas presiones,⁵ Gemología y Arte.

El que actualmente se denomina efecto Raman fue predicho teóricamente por A. Smekal en 1923 y observado por primera vez en diferentes líquidos, en 1928, por los físicos indios C. V. Raman y K. S. Krishan,⁶ de forma independiente y casi simultánea, por G. Landesberg y L. Mandelstan en muestras de cuarzo. C. V. Raman publicó una serie de investigaciones respecto a la difracción molecular de la luz y, en 1930 recibió el Premio Nobel por su trabajo.

El análisis mediante la espectroscopia Raman tiene su origen en la **dispersión inelástica de la radiación al interactuar con la materia**. Así, cuando un haz incide sobre un medio material pueden producirse distintos fenómenos; en primer lugar, parte de la luz puede ser reflejada y parte refractada; además, si la energía de la radiación coincide con la diferencia de energía entre niveles rotacionales, vibracionales o electrónicos de las moléculas del medio, parte de la radiación incidente es absorbida, lo que da lugar a una banda en el espectro correspondiente. Pero, además, **la radiación puede ser dispersada**. En general, la mayor parte de la radiación dispersada tiene la misma frecuencia que la radiación incidente y recibe el nombre de **dispersión Rayleigh**, pero una pequeñísima fracción (típicamente del orden de 10^{-5} - 10^{-3} del total)⁷ tiene una frecuencia menor, dispersión **Raman Stokes**, o mayor, dispersión **Raman anti-Stokes**, que la radiación incidente. Como la energía total se conserva, la diferencia de energía entre la radiación incidente y la dispersada debe corresponder a la energía necesaria para producir un tránsito entre los niveles de energía del sistema, lo que quiere decir que de la radiación Raman, *Stokes* y *anti-Stokes*, se puede extraer información espectral sobre el medio que produce la dispersión. Las líneas anti-Stokes son mucho menos intensa que las líneas *Stokes* porque a temperaturas normales la población en el estado fundamental es mayor que en uno de mayor energía, entonces las transiciones *anti-*

Stokes tienen una menor probabilidad de ocurrir (ver Figura 2. 7). Por ello, en la espectroscopia de Raman normalmente sólo se mide la línea *Stokes*.

Para que se produzca la dispersión Raman no es necesario que la frecuencia de la radiación incidente coincida con la correspondiente a un tránsito espectral y, de hecho, en la mayor parte de los casos, no coincide; cuando casualmente, o porque así interesa en determinadas aplicaciones, la energía de la radiación incidente es igual a la diferencia de energía entre dos niveles espectrales, típicamente electrónico, la dispersión producida se denomina **dispersión Raman resonante**. Un esquema típico de los niveles vibracionales y electrónicos involucrados en el efecto Raman se muestra en la Figura 2. 7.

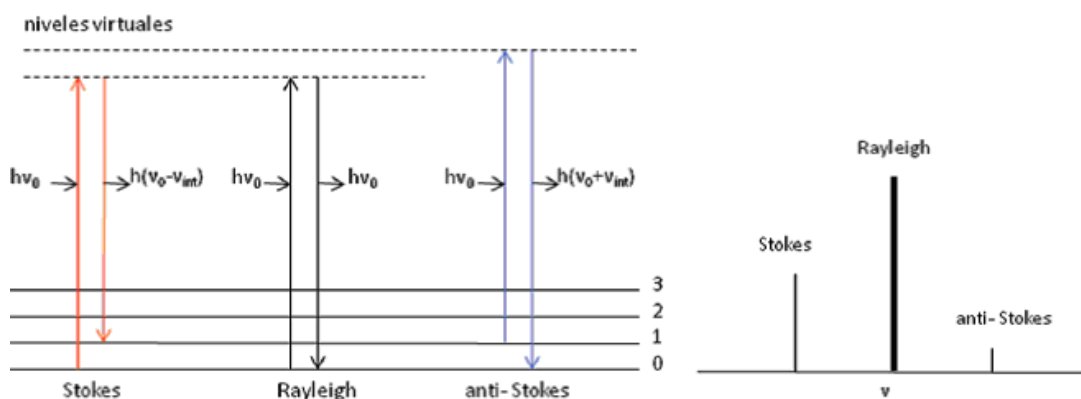


Figura 2. 7. Efecto Raman de la dispersión inelástica de fotones. Diagrama de niveles de energía mostrando las tres formas de dispersión Raman. La energía de la radiación incidente ($h\nu_0$) es igual a la de la radiación emitida en la dispersión Rayleigh, menor ($h(\nu_0 - \nu_{int})$) en la Stokes y mayor ($h(\nu_0 + \nu_{int})$) en la anti-Stokes.

La intensidad de una banda en el espectro Raman es proporcional a la variación de la **polarizabilidad** que se produce en la vibración correspondiente. Por eso, en general, son **muy intensas las bandas** asignables a vibraciones características de **grupos muy polarizables** (aquellos que tienen enlaces con alta densidad electrónica) aunque el grupo sea polar. De esta forma, se observan bandas muy intensas (más que en espectros en infrarrojo) con vibraciones como las del tipo de esqueleto de enlaces C-C, C=C, C≡C, N≡N, S-S,... En cambio son muy débiles en Raman bandas asignables a grupos muy polares como las tensiones C=O y O-H, cuya vibración origina bandas muy intensas en infrarrojo, donde la intensidad es proporcional a la variación del momento dipolar.

2.3.5. Instrumentación Raman.

A grandes rasgos, un sistema de espectroscopia de Raman consta de:

- Fuente de radiación (láser)
- Dispositivo colector, detector
- Espectrógrafo

Para las medidas del presente trabajo, se ha contado con un microscopio Raman confocal de la firma BWTEK, el modelo Voyage™ BWS435-532, mostrado en la Figura 2. 8. Este sistema está compuesto por un láser de banda estrecha que emite a 532,0 nm con una potencia nominal máxima de 21,8 mW a la salida del láser y de 1,8 mW en la plataforma donde se colocan las muestras. Además, la potencia del láser es ajustable mediante varios filtros de densidad neutra de 79, 50, 25, 10, 5 y 1%. El espectrofotómetro

es un monocromador simple de doble paso con un intervalo espectral desde 531,4 a 664,5 nm, de manera que debido al filtro de corte que posee el dispositivo el intervalo espectral real es de 100 a 3750 cm^{-1} , con una resolución de unos 2 cm^{-1} .



Figura 2. 8. Fotografía del Microscopio Raman confocal Voyage™, BWS435-532.

Para alcanzar un grado de confocalidad muy alto, el sistema está diseñado con dos *pinholes* ópticamente conjugados (colimadores que delimitan el orificio para eliminar la luz desenfocada), uno de los cuales está colocado en el camino del láser y el otro está colocado a la entrada del espectrofotómetro. Esto hace que la luz que se recoge sea de un volumen de muestra muy concreto, y que se bloquee la luz que proviene de regiones que están fuera del foco.

La detección de la luz dispersada se realiza mediante una CCD modelo S10141-1107S de la marca Hamamatsu. Está enfriada termoeléctricamente a -20°C y es de tipo *back-thinned*. Tiene un tamaño efectivo de píxel de $12 \times 12 \mu\text{m}$ y el área total de píxeles es de 128 (en vertical) por 2068 (en horizontal), aunque el número de píxeles activos son 122×2048 , de modo que el área activa es de $1,464 \times 24,576 \text{ mm}^2$.

El microscopio es un Olympus BX51 con tres objetivos de 10x, 20x y 50x. Dispone de una plataforma donde se sitúa la muestra a medir que se puede mover en las direcciones x, y, z. La resolución en el ajuste de la dirección z es de 1 μm . La profundidad del enfoque es de 0.5 a 180 μm hasta el objetivo. Además, dispone de una cámara digital tipo PGR Chamaleon™ conectada por USB a un ordenador de control que nos permite monitorizar el punto exacto de incidencia de nuestro láser. El resto del dispositivo se controla mediante el software BWSpec™.

Una de las limitantes en el análisis por espectroscopia de Raman es la fluorescencia. La intensidad de la fluorescencia es varios órdenes de magnitud más grande que la de la dispersión Raman. Es frecuente que al querer obtener un espectro Raman observemos solamente fluorescencia y, aunque esto no ocurre en todos los casos, muchas veces ésta nos impide analizar moléculas por este método, por lo que se han desarrollado técnicas que permiten eliminar o reducir la emisión por fluorescencia.

2.4. Otras técnicas utilizadas.

A lo largo de esta Tesis se ha hecho uso de otras técnicas experimentales, para complementar el estudio realizado por espectroscopia. Éstas han sido, la utilización de **la alta presión mediante celdas SAC**, el uso del **análisis térmico** (Calorimetría de barrido diferencial, DSC, *Differential Scanning Calorimetry*), el empleo del análisis termogravimétrico (ATG), de una **pletina calefactora** para calentar las muestras y medir su espectro Raman *in situ* y, el uso de la radiación Ultravioleta (UV) para emular el **envejecimiento de las muestras**, como si fueran sometidas durante un largo periodo de tiempo a la luz solar. Además, nos hemos servido de otra técnica como es la Teoría del Funcional de la Densidad (**DFT**, *Density Functional Theory*), para el cálculo teórico de los espectros IR y Raman de los compuestos utilizados en este trabajo.

2.4.1. Celdas de alta presión. Montaje.

Para las medidas de alta presión realizadas en este trabajo, ha sido necesario confinar las diferentes muestras en celdas de alta presión de yunque. Hay que señalar que los experimentos utilizando celdas de presión son bastante complejos, y es necesario emplear un elevado tiempo en el montaje de las celdas y la preparación de los experimentos, siguiendo un riguroso orden en la ejecución de las etapas de la investigación. Si tuviéramos que resaltar alguna característica de los experimentos bajo presión, ésta sería que cada muestra es única y, por tanto, el experimento en sí también lo es.

El fundamento operativo de las celdas de yunque es simple. Los yunques están formados por dos gemas suficientemente dura talladas (diamante, moissanita, zafiro,...) y cuyas puntas son truncadas, conformando dos superficies planas, conocidas también como mesetas ó *culets*. Se habla de DAC (*Diamond Anvil Cell*), **SAC (Sapphire Anvil Cell)** ó MAC (*Moissanite Anvil Cell*), en función de la gema empleada en el montaje de la celda. En los experimentos de este trabajo se han utilizado celdas SAC. Para generar la presión requerida, ambos yunques se enfrentan, poniéndose en contacto a través de sus puntas truncadas, y sobre ellos se aplica una fuerza determinada. De esta forma, la superficie de contacto entre los yunques será la que condicione la presión alcanzable para una fuerza dada (ver detalle del fundamento de la SAC en la Figura 2. 9).

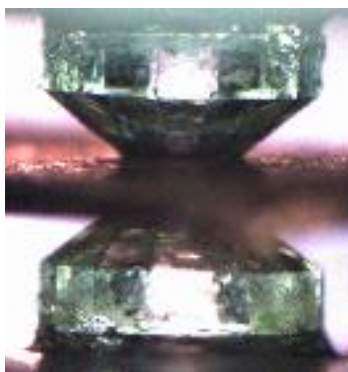


Figura 2. 9. Configuración básica de los yunques en una celda DAC con el detalle del gasket donde se alojan las muestras, entre ambas superficies enfrentadas de las gemas.

Para conseguir un gradiente de presión lo más homogéneo posible y evitar la presión uniaxial generada en el enfrentamiento de ambos yunques, se introduce una fina lámina metálica entre los dos yunques, el metal elegido en nuestros experimentos ha sido el oro, por su carácter inerte. Dicha junta metálica, conocida habitualmente como *gasket*, presenta una perforación, donde se alojará la muestra, haciendo las veces de habitáculo de la muestra. Obviamente, el diámetro de la perforación (del orden de 100 μm en los experimentos de este trabajo) debe ser significativamente menor que el *cullet* de los yunques (del orden de los 350-400 μm). No obstante, para asegurar un gradiente de presión lo más homogéneo posible, es necesario introducir junto con la muestra un medio transmisor de presión o medio hidrostático, con el fin de distribuir de forma homogénea la presión en todo el compartimento de muestra, que en nuestro caso serán los propios ácidos comúnicos *per sé*, los que ejerzan de medio transmisor primero debido a su textura a pesar de ser sólidos, y segundo, dada la complejidad espectral que ya poseen, el introducir un medio transmisor tipo agua/metanol, no haría más que complicar aún más los espectros. A continuación se enumeran una serie de pasos necesarios en el montaje de las SAC.

En el **montaje de las celdas de alta presión** es necesario definir los intervalos de presión a los que se va a llevar a cabo el experimento, puesto que es necesario tallar y pulir a medida las gemas (diamante, zafiro o moissanita (SiC)) para asegurar la compatibilidad de dureza del conjunto muestra-celda de presión. Debemos destacar que este paso es fundamental para el éxito de estos costosos y delicados experimentos, ya que la dificultad fundamental de cualquier experimento bajo presión reside en asegurar la estabilidad de la muestra que se va a someter al análisis posterior. En la Figura 2. 10 parece una de las celdas utilizadas para nuestros experimentos.



Figura 2. 10. Celda de alta presión tipo yunque utilizada en nuestros experimentos.

En esta etapa de montaje de las celdas de Alta Presión se deben seguir una serie de pasos de manera rigurosa:

- Selección de las gemas: Es importante asegurarse la elección de gemas para que no posean ningún tipo de defecto, aspecto fundamental para evitar fracturas de las gemas una vez comenzado el experimento. Para detectar los defectos cristalinos se utiliza un microscopio monocular con una magnificación de 20x y un zoom de 7,5x, que dispone además de dos polarizadores.

- Corte, facetado y pulido de las gemas: en nuestro laboratorio disponemos de una **máquina facetadora** (o pulidora, ver Figura 2. 11) para acometer esta etapa. Se utilizan distintas ruedas pulidoras cuya superficie está impregnada con abrasivos que cortan o pulen, siendo el más utilizado de todos, el polvo de diamante. El método a seguir es,

cortar y rebajar según los ángulos deseados y, por último, pulir las superficies truncadas, disminuyendo sucesivamente el tamaño de grano de diamante para eliminar los arañazos y discontinuidades producidas en el corte. Hay que asegurarse de que la punta de la gema quede perfectamente pulida, ya que cualquier defecto puede producir su fractura por efecto de la presión, precaución que también hay que tener con la base de las gemas. En cualquier caso, la base debe ser lo más paralela posible a la punta, toda desviación del paralelismo reduce la máxima presión que se puede alcanzar en el experimento. La elección del tamaño de la punta viene determinada por el intervalo de presión deseado, ya que ésta es inversamente proporcional a la superficie que la soporta, por lo que cuanto menores sean las dimensiones de la punta truncada de la gema mayor será la presión alcanzada. Para el caso particular de nuestros experimentos, las dimensiones de los *culets* utilizados en las gemas seleccionadas, es del orden de las 350-400 μm , y la presión a alcanzar está por encima de los 5 GPa.

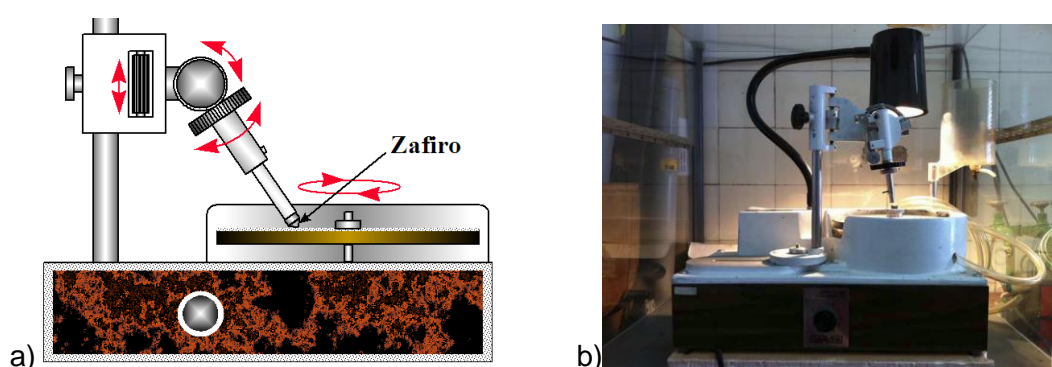


Figura 2. 11. a) Esquema de una facetadora; b) imagen de la utilizada en nuestro laboratorio para el cortado y pulido de las gemas; éstas se colocan al final de una pieza cilíndrica que se acopla al brazo móvil de la pulidora.

- Montaje de las gemas en los soportes de la celda de alta presión: Primero es imprescindible eliminar cualquier contaminación y/o aspereza, de la superficie de las gemas y de los soportes. Para ello, se limpian estos elementos con metanol en un baño de ultrasonidos. A continuación se deben fijar las gemas en los soportes. En este paso es fundamental que ambas gemas queden bien centradas, para hacer coincidir la apertura del soporte con el centro de la punta de la gema. Dado el tamaño de estas piezas la manipulación se realiza bajo el microscopio. Una vez conseguido el centrado de las gemas se unen a su soporte correspondiente con resina epoxy a través de la corona de la gema (ver Figura 2. 12). No se fijan por la base para evitar obstruir la apertura del soporte e impedir la entrada del haz de excitación hasta el habitáculo de la muestra.

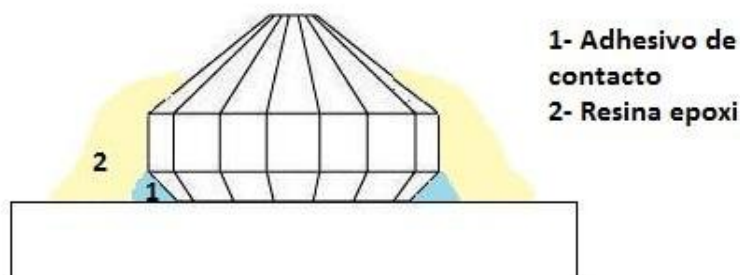


Figura 2. 12. Esquema representativo de la adhesión del yunque a la plataforma de la SAC con resina epoxy.

- Alineamiento de los soportes con las gemas: El alineamiento de las gemas es uno de los pasos más importantes en el montaje de una celda de alta presión, ya que de él depende la estabilidad de la celda a medida que aumenta la presión. Los soportes se ajustan a su posición en la celda por un conjunto de tornillos localizados a lo largo de los ejes de cada uno. El objetivo es conseguir que las puntas truncadas de las dos gemas queden perfectamente enfrentadas y, posteriormente con ello, alcanzar una disposición paralela de las mismas. Examinando bajo el microscopio los cambios en la intensidad de iluminación y la dirección de movimiento de los anillos de interferencia que se forman (al aproximar y alejar las gemas), se sabe cuál es su grado de paralelismo, el cual se cambia haciendo uso de los tornillos que anclan el soporte al pistón (ver Figura 2. 13). De nuevo hay que ser muy cuidadoso, ya que al ser difícil juzgar la distancia entre las gemas cuando se observan a lo largo del eje de la celda, éstas se pueden fracturar si entran en contacto de forma brusca.

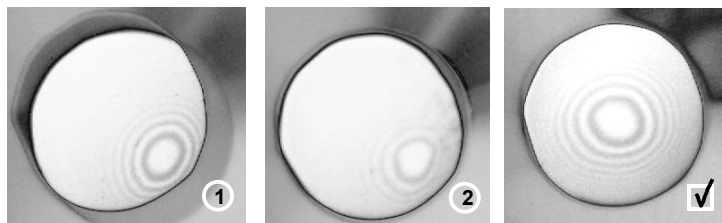


Figura 2. 13. Proceso para centrar y disponer paralelas las puntas de las gemas. Se considera concluido cuando se consigue centrar perfectamente los anillos de interferencia que se observan al aproximar las puntas.

- Preparación del habitáculo donde se alojarán las muestra en experimentos de presión uniaxial: Lo común en los experimentos de alta presión con celdas DAC es que las muestras, el sensor de presión (y el fluido que suministre un medio hidrostático para transmitir la presión si en necesario), se alojen en un orificio practicado dentro del seno una junta metálica o *gasket*, (para los experimentos de este trabajo del orden de 100 μm , pre-indentado y taladrado para tal fin).

Pero, en el caso que nos ocupa, el de generación de presión sobre los ácidos comúnicos, no necesitamos de medio hidrostático externo para transmitir la presión. Por el contrario, sí necesitamos añadir un sensor de la presión, para conocer cuantitativamente su valor, para ello en nuestros experimentos se ha incluido polvo de diamante,⁸ junto con la muestra (e incluso de rubí microcristalino⁹ por si tuviéramos que complementar o utilizarlo alternativamente como detector de presión, ya que una vez cerrada la celda, no es conveniente volverla a abrir), aunque en los experimentos de alta presión acometidos en este trabajo no hemos utilizado esta última escala para el cálculo cuantitativo de la presión, sino que se ha hecho con el polvo de diamante.

Para la finalización del estudio de las muestras a alta presión, es necesario el conocimiento de la presión a la que se encuentra la zona de la muestra objeto de estudio. Esta medida de la presión se llevará a cabo por el **seguimiento espectroscópico de la banda Raman de primer orden** que emite el propio polvo de **diamante** confinado junto a la muestra dentro del orificio del *gasket* y que está centrada a **presión atmosférica a 1332 cm^{-1}** . La línea del fonón fundamental del modo vibracional ($\nu_{\text{c-c}}$ de la estructura del diamante) se desplaza linealmente con el aumento de la presión. Este desplazamiento es del orden de **2,87 $\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$** . El procedimiento a seguir es el mismo que para enfocar la muestra problema, sólo que en esta ocasión lo que pretendemos es excitar, en las proximidades de la zona elegida para las medidas (cuando la celda se encuentre cerrada), un grano de diamante que esté lo más cercano que se permita a la zona elegida

de medida, evitando en lo posible los gradientes de presión que se pueden generar en la cavidad de la muestra.

Una vez cerrada la celda, las dos puntas de las gemas quedan enfrentadas. El cierre definitivo se realiza simplemente con unos tornillos. Al terminar esta etapa es habitual que la muestra ya se encuentre a una cierta presión, 200-400 atmósferas. El posterior aumento de la presión en la muestra se consigue simplemente apretando los tornillos que cierran la celda manualmente (ver las celdas empleadas en Figura 2. 14). Las Celdas utilizadas son de diseño y fabricación propia de nuestro Grupo de Investigación.



Figura 2. 14. Celdas SAC de alta presión una vez montadas y cargadas utilizadas en el presente trabajo.

2.4.2. Método de análisis térmico. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

Los métodos de análisis térmico engloban a una serie de técnicas en las que se mide una propiedad física de un determinado sistema (de una sustancia o de un material) en función de la temperatura a través de un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos que difieren entre ellos en las propiedades medidas y en los programas de temperatura de cada uno. Estas técnicas son muy utilizadas en campos de investigación de productos plásticos y polímeros.

Los efectos del calor sobre los materiales pueden ser variados (fusión, cristalización, transición vítrea,ⁱⁱ ...) y pueden producir cambios en muchas de sus propiedades.

En el **análisis térmico**, se distinguen principalmente dos tipos análisis: aquellos que estudian **cambios de peso** y los que estudian **cambios energéticos**. Los cambios de peso configuran la base del **análisis termogravimétrico (ATG)**, mientras que la medida de los cambios de energía constituye la base del análisis térmico diferencial (ATD) y de la

ⁱⁱ La Temperatura de transición vítrea (Tg) es la temperatura a la que se da una *pseudo*-transición termodinámica en materiales vítreos, por lo que se encuentra en vidrios, polímeros y otros materiales inorgánicos amorfos. Esto quiere decir que, termodinámicamente hablando, no es propiamente una transición. La Tg se puede entender de forma bastante simple cuando se entiende que en esa temperatura un compuesto varía (aumentando o disminuyendo) su densidad, dureza y rigidez, además su porcentaje de elongación disminuye de forma drástica. Se entiende que es un punto intermedio de temperatura entre el estado fundido y el estado rígido del material. El estudio de Tg es más complejo en el caso de polímeros que en de cualquier otro material de moléculas pequeñas. Por encima de la Tg los enlaces secundarios de las moléculas son mucho más débiles que el movimiento térmico de las mismas, por ello el polímero se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad y capacidad de deformación plástica sin fractura. Este comportamiento es específico de polímeros termoplásticos y no ocurre en polímeros termoestables.

calorimetría diferencial de barrido (**DSC, Differential Scanning Calorimetry**), es decir, la ATG nos dice cuándo una muestra pierde o gana peso cuantitativamente, mientras que el ATD y el DSC nos dice si una reacción o cambio físico es endotérmico o exotérmico (e incluso la variación de calor). Como complemento a nuestros estudios en condiciones extremas, se ha utilizado la técnica de DSC, que es la que a continuación pasamos a describir brevemente, y la técnica de ATG que se abordará en el siguiente punto.

La **calorimetría diferencial de barrido, DSC**, estudia los procedimientos que llevan consigo una variación de la entalpía (ΔH), como pueden ser la determinación de calores específicos, puntos de ebullición y cristalización, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción, determinación de otras transiciones de primer y segundo orden, e incluso procesos reactivos.ⁱⁱⁱ Cuando se hace un barrido a una velocidad determinada dT/dt , la temperatura de la muestra aumenta (o desciende) linealmente, y el flujo de calor es:

$$\frac{dH}{dt} = \left(\frac{dH}{dT} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)$$

es decir, el flujo de calor es proporcional a la velocidad de calentamiento (dT/dt) y a la capacidad calorífica ($C_p = dH/dT$), por lo que las curvas de DSC pueden representarse también en función de la capacidad calorífica.

Por lo general, el intervalo de temperaturas en las que se trabaja en DSC va desde la temperatura que permita la refrigeración con $N_2(l)$ hasta unos 600 °C. Los materiales que más se utilizan en esta técnica de DSC y que presentan sus transiciones térmicas en ese intervalo de temperaturas son los polímeros, que están en relación con la familia de terpenos elegidos para el estudio en el presente trabajo. En el campo de polímeros pueden determinarse transiciones térmicas como la temperatura de transición vítrea T_g y la temperatura de fusión T_m , se pueden hacer procesos de curado, estudios de compatibilidad y reacciones de polimerización. La reacción de formación del polímero tiene lugar con desprendimiento de calor de polimerización, es decir, es exotérmica. La velocidad con que se desprende este calor está relacionada con el desarrollo de la reacción, lo que permite el estudio de la cinética de polimerización. En la Figura 2. 15 se muestra un detalle del aspecto de los cambios en el Flujo de Calor con la temperatura que se pueden encontrar en un DSC fruto de la ΔH , esto es, siguiendo el **criterio de la ICTA** (*International Confederation for Thermal Analysis*) y que se seguirá en el presente trabajo, que marca que los **procesos endotérmicos son marcados por los mínimos** (hacia arriba) y los procesos exotérmicos marcando máximos (hacia abajo), indicar igualmente, que los cambios de **transiciones de primer orden** dan lugar a “**picos**” (máximo ó mínimos), mientras que los de **segundo orden** dan lugar a “**saltos**”.

ⁱⁱⁱ Una transición de primer orden es aquella que en que la derivada del Potencial de Gibbs (G) es discontinua (cambios de estado), mientras que en una transición de segundo orden dicha derivada es continua.

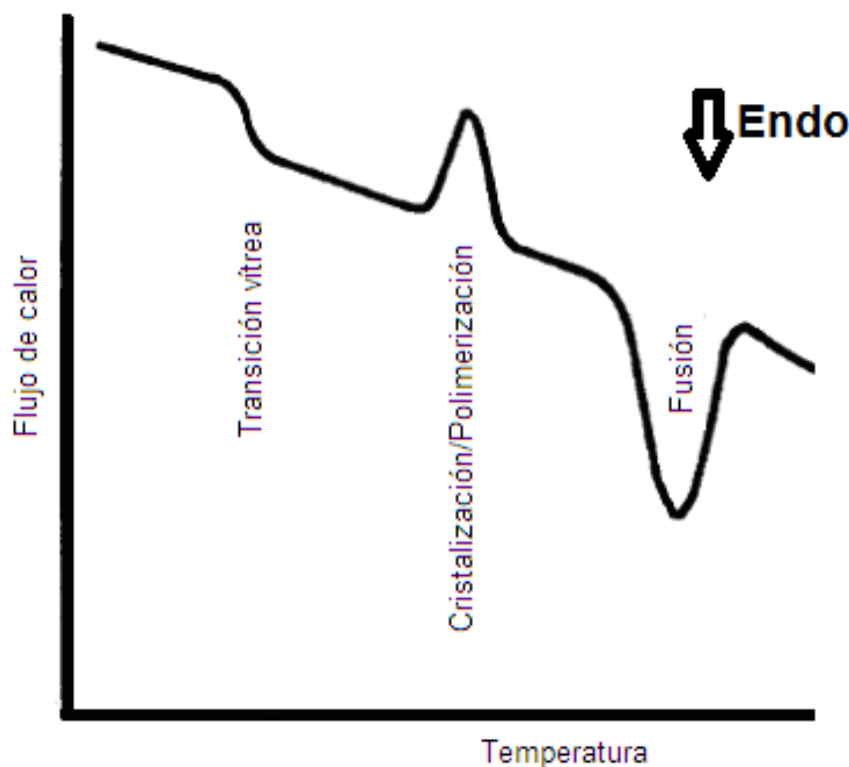


Figura 2. 15. Trazos característicos que se pueden encontrar en un Termograma DSC típico, con procesos endotérmicos y exotérmicos, dando lugar las transiciones de primer orden a picos y las de segundo orden a saltos. Criterio “Endo”, indicando que los mínimos son procesos endotérmicos.

La técnica de DSC tiene como objeto obtener la diferencia en el cambio de entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura o del tiempo, cuando ambos están sometidos a un programa controlado de temperaturas. La muestra y la referencia se alojan en dos receptáculos o cápsulas idénticas que se calientan mediante resistencias independientes. Cuando en la muestra se produce una transformación térmica (un cambio físico o químico que englobe una fuga o una absorción de calor), se adiciona energía térmica, bien sea a la muestra o a la referencia, con el fin de mantener ambas cápsulas a la misma temperatura. Dado que la energía térmica puesta en juego en el proceso de estabilizar las temperaturas es exactamente equivalente en magnitud a la energía absorbida o liberada en la transición, el balance de energía proporciona una medición calorimétrica directa de la energía de la transición. Las técnicas DSC y ATD (Análisis Térmico Diferencial) suministran una información semejante, la diferencia entre ambas estriba en que el DSC en lugar de medir una diferencia de temperaturas entre la muestra y una referencia (sustancia que no sufre ninguna transición o transformación en el intervalo de temperaturas en el que se mida), mide la energía que es necesaria suministrar a la muestra para mantenerla a idéntica temperatura que la referencia.

Pasando a tratar el tema sobre la **preparación de muestras** para utilizar en DSC, señalar que la cantidad de muestra utilizada para estos experimentos puede ser variable, desde varios miligramos hasta 20-30 mg (para nuestros experimentos se han utilizado del orden de 2 a 3 mg, por la poca cantidad de muestra con la que se contaba), así como el estado y forma de la misma, ya que estas influyen en la calidad y precisión de la medida, por influir directamente las superficies de contacto entre la muestra y el foco de calor en la conductividad térmica. Las muestras se cargan en cápsulas de aluminio con una

capacidad entre 10–50 μL . Normalmente, estas cápsulas se sellan con una tapa de aluminio para impedir que por problemas de dilatación o descomposición de la muestra, la muestra se proyecte fuera de la cápsula contaminando el receptáculo (ver Figura 2. 16). En el receptáculo de referencia se suele colocar una cápsula vacía de igual tipo y forma que la que contiene la muestra a analizar, y que servirá de referencia para calcular el DSC por comparativa directa entre ambas cápsulas.



Figura 2. 16. Detalle del habitáculo del Calorímetro DSC (TA Instruments) utilizado en el presente trabajo y de la disposición de las cápsulas con las muestras.

Para finalizar esta sección, se tratará la Instrumentación usada para los experimentos DFT que se han realizado en el presente trabajo. El Calorímetro utilizado para nuestros experimentos es un Calorímetro DSC de la casa TA Instruments, modelo Q10, conectado a una unidad de refrigeración. Se han utilizado cápsulas de aluminio, herméticamente cerradas, para compuestos volátiles. La masa inicial (vacía) y final (llena) de las cápsulas se midieron con una microbalanza de la casa Mettler, modelo MT5, con una precisión de $\pm 0,001$ mg. Las medidas se realizaron en **atmósfera de $\text{N}_2(\text{g})$** , a un flujo de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ y a una velocidad de calentamiento de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Los patrones utilizados en la calibración, en temperatura y entalpía, del calorímetro son muestras de indio y estaño, suministradas por la casa Mettler (con unas purezas $>99,999\%$ y $>99,9\%$, respectivamente) y de ácido benzoico (pureza $> 99,97\%$), procedente del NIST, (lote 39i).

2.4.3. Análisis Termogravimétrico (ATG ó TGA).

El **análisis termogravimétrico (ATG; Thermogravimetric Analysis, TGA)** consiste en registrar de manera continua, la masa de una muestra alojada en una atmósfera controlada (normalmente de N_2), ya sea en función de la temperatura, o en función del tiempo. Si la temperatura de la muestra va aumentando de manera controlada, normalmente de forma lineal con el tiempo, se habla de **experimento dinámico**, si la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento se trata de un experimento isoterma. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina **termograma o curva de descomposición térmica** (ver Figura 2. 17).

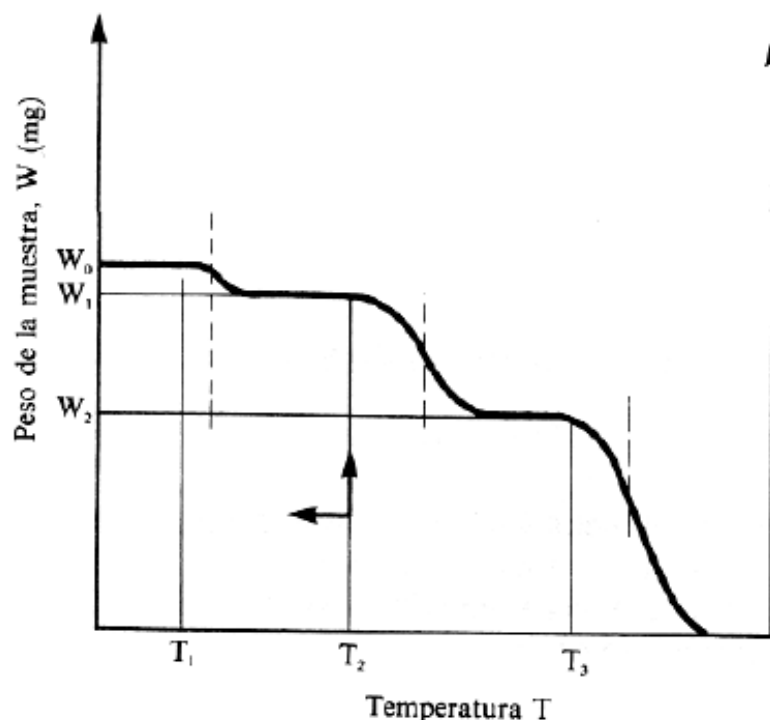


Figura 2. 17. Representación de un termograma ATG convencional representando el peso de la muestra vs. Temperatura.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan por lo general de:

- una balanza analítica sensible; el tipo de balanza más común tiene tan sólo un intervalo entre 5 y 20 mg. Han de tener como peculiaridad que el soporte de la muestra debe estar situado en el horno y el resto de la balanza debe estar aislado térmicamente del horno;
- un horno; el intervalo de temperaturas de la mayoría de los hornos que se usan en termogravimetría va desde la temperatura ambiente hasta 1500°C;
- un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva);
- un ordenador para el control del instrumento y, la adquisición y visualización de datos. Éste utiliza la diferencia entre la temperatura del termopar y la temperatura especificada para ajustar el potencial del calentador.

La preparación de una muestra para realizar análisis termogravimétrico no conlleva dificultades, pues simplemente consiste en alojar la muestra pura sin manipular en un crisol (cápsula de platino) que hace las veces de habitáculo. La Figura 2. 18 muestra el detalle de cómo se sitúa la muestra (y la cápsula que hace las veces de blanco) para situarla en el interior del horno de la balanza termogravimétrica. Se adiciona una cantidad relativamente pequeña de muestra sobre una cápsula de platino y ésta se suspende, mediante un soporte, de un alambre en forma de gancho quedando finalmente en el interior del horno que a su vez está aislado del exterior mediante un tubo de vidrio. La propia termobalanza se utiliza para pesar la masa inicial de muestra.



Figura 2. 18. Detalle del interior del horno de la balanza termogravimétrica, con las cápsulas de platino, una donde se aloja la muestra y la segunda que sirve de blanco.

Quizás entre las aplicaciones más importantes de los métodos termogravimétricos se encuentre el estudio de polímeros. Los termogramas proporcionan información sobre los mecanismos de descomposición de diversas preparaciones poliméricas. Además, los modelos de descomposición son característicos de cada tipo de polímero y, en algunos casos, pueden ser utilizados con finalidades de identificación.

Los experimentos de ATG, del presente trabajo han sido realizados con un termogravímetro de la marca Delta Series TA-SDTQ600 (ver Figura 2. 19) y los experimentos han sido hechos en atmósfera de nitrógeno (con un flujo de 100 mL/min) desde prácticamente temperatura ambiente (a la que se encuentre el laboratorio, ya que no está preparado el instrumental para rebajar la temperatura del laboratorio) hasta los 600 K (con una velocidad de calentamiento de 5 K/min), habiendo utilizado crisoles de platino para el alojamiento de las muestras.



Figura 2. 19. Termogravímetro de la marca Delta Series TA-SDTQ600, con el que se han realizado los experimentos de TGA.

2.4.4. Calentamiento de muestras para Raman. Placa calefactora.

La toma de espectros Raman *in situ* a alta temperatura realizados en este trabajo, ha sido posibles con la ayuda de un dispositivo calefactor, con el que se ha seguido la evolución espectral de las muestras con la temperatura.

El dispositivo calefactor empleado ha sido una platina calefactora de la marca Linkam modelo TS1500. Esta placa trabaja en un intervalo de temperaturas, desde temperatura ambiente hasta los 1500°C, con un ratio de calentamiento desde 1 a 200°C/min y una estabilidad de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$. Otras especificaciones técnicas de la placa calefactora son, que la medida de la temperatura tiene lugar a través de un Termopar Rh/Pt tipo S Pt-10%. La superficie de depósito de la muestra es de 7 mm de diámetro, las dimensiones del habitáculo para alojar el crisol de platino utilizado para las medidas son: 104x95x29 mm, que se dispone sobre un disco porta-muestras de zafiro, para evitar derrames o proyecciones de la muestra. La placa calefactora posee una ventana frontal y trasera de cuarzo, por la que es susceptible la entrada del haz de luz para las medidas espectroscópicas. El detalle y el esquema de esta placa calefactora se puede ver en la Figura 2. 20.

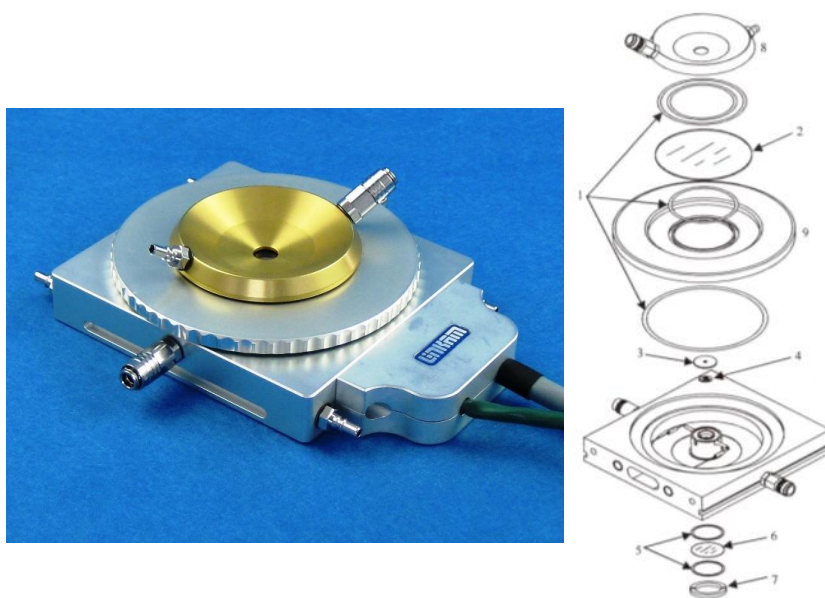


Figura 2. 20. Izquierda: Platina calefactora Linkam TS1500; Derecha: Despiece de la platina Linkam TS1500. 1. Juntas tóricas; 2. Ventana de Cuarzo (55x1 mm); 3. Escudo radiación con apertura de 1,7 mm de diámetro; 4. Disco portamuestras de zafiro; 5. Juntas tóricas de silicona; 6. Ventana de cuarzo (22 x 0,5 mm); 7. Anillo de cierre posterior; 8. Tapa superior con conexiones a circuito de refrigeración; 9. Tapa superior de acoplamiento de la ventana frontal de cuarzo.

Preparación de las Muestras dentro de la placa calefactora y acoplamiento con MicroRaman: Las muestras a emplear en la platina calefactora deben ser lo más pequeñas posibles cuando se trata de sólidos, tanto en diámetro como en espesor, para minimizar la posibilidad de que existan gradientes de temperatura en la misma que den lugar a medidas erróneas. Las muestras se introducen dentro de un pequeño crisol de platino que directamente se coloca sobre un portamuestras de zafiro de 7 mm de diámetro, para evitar dañar el termopar de forma irreversible y contaminar el depósito cerámico (ver secuencia de carga de muestra y cierre de la placa en Figura 2. 21). La

masa total de la muestra junto con el portamuestras también es un dato a tener en cuenta, dado que no es recomendable por el fabricante que entre ambos superen los 120 mg.

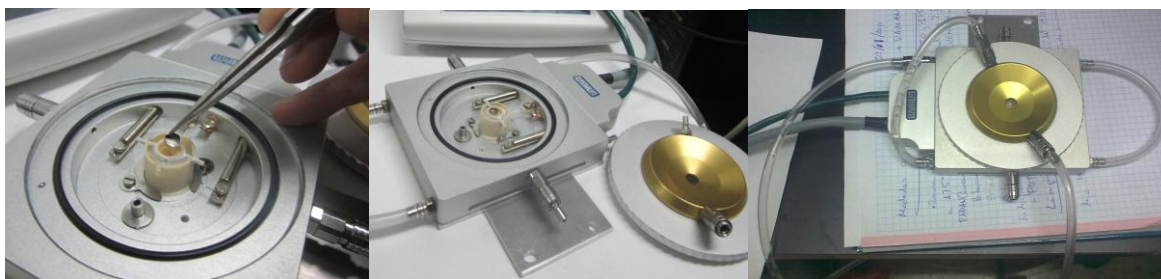


Figura 2. 21. Secuencia de carga de muestras y cierre de la placa calefactora.

Para las medidas Raman *in situ*, con la placa calefactora se acopla al dispositivo de micro-Raman Microscopio Raman confocal Voyage™, BWS435-532 referenciado en puntos anteriores. Tal y como se puede ver en la Figura 2. 22 (el micro-Raman empleado tiene un aspecto similar a un microscopio). La platina calefactora se acopla a la base móvil del dispositivo, la cual debe permitir un movimiento preciso en las tres direcciones del espacio.



Figura 2. 22. Montaje platina en Raman confocal Voyage Micro-Beam y fijación platina-base metálica-microscopio Raman.

Otras dos piezas importantes para completar la función de la placa calefactora acoplada al Micro-Raman son el controlador de temperatura (modelo T95) y el sistema de refrigeración que es imprescindible para la evolución continua de la variación de la temperatura.

2.4.5. Envejecimiento por UV.

A pesar de que la luz ultravioleta solamente representa un 5% de la luz solar que incide sobre la superficie terrestre (con la atmósfera actual del Holoceno), es en parte responsable del daño producido en los materiales expuestos a la intemperie. Para el ensayo de la degradación de materiales, simplemente es necesario reproducir la longitud

de onda corta UV (ver Figura 2. 23). Los ciclos de luz de una Cámara de envejecimiento acelerado simulan de una manera realista, los efectos dañinos de la luz solar.

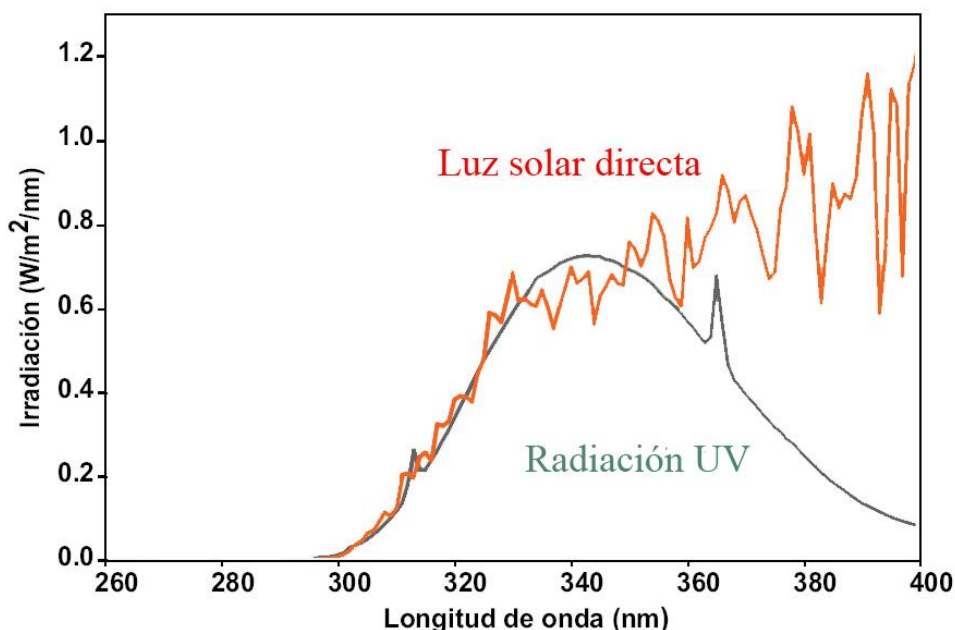


Figura 2. 23. Espectro de radiación solar en la Era Geológica actual (Holoceno), en la zona de UV.¹⁰

Los ensayos de envejecimiento acelerado inducidos bajo la acción de la radiación para las muestras de ácidos comúnicos utilizados en este trabajo, fueron realizados en una cámara de envejecimiento UV fabricada bajo la norma UNE 53-104-86. Éste presenta un carrusel de 8 tubos fluorescentes¹¹ (sólo cuatro en funcionamiento para nuestros experimentos) modelo Ultraviolet-B TL 40W/12RS de la marca Philips (Figura 2. 24), para reproducir los efectos de la luz solar, con una distribución espectral de energía dentro del intervalo 260-390 nm; el máximo de emisión es de 0,80 W a 317 nm, con una radiación incidente sobre la muestra de 0,081 W/m² medida a 340 nm a una distancia de 10 cm.



Figura 2. 24. Cámara de envejecimiento (abierta y cerrada) utilizada en este trabajo, que presenta un carrusel de ocho tubos fluorescentes (sólo cuatro en funcionamiento para los experimentos del presente trabajo).

2.4.6. Metodología DFT.

Aprovechando una de las líneas de trabajo de nuestro grupo de investigación, centrada en los cálculos teóricos con metodologías *ab-initio* (basados en primeros principios), hemos usado las herramientas de cálculo disponibles y la infraestructura

computacional con la que contamos, para llevar a cabo algunos cálculos de las formas monoméricas de nuestros compuestos labdánicos en aras de modelizar sus espectros vibracionales.

Aunque el presente trabajo es eminentemente experimental, los resultados teóricos siempre suponen una buena ayuda para la asignación de las bandas vibracionales observadas en los espectros experimentales, y en especial para el análisis de aquellos modos de vibración más interesantes para los objetivos que buscamos.

La metodología **DFT (*Density Functional Theory*)** se ha convertido actualmente en una herramienta ampliamente usada en el ámbito de la Química teórica. Si bien la formulación de la teoría cuántica en términos de la densidad electrónica, ρ , fue desarrollada por Fermi de forma casi simultánea a la formulación de Schrödinger (basada en la función de onda y que es sin duda la más conocida y usada), hubo que esperar hasta mediados del siglo pasado para que cobrara relevancia de la mano de Hohenberg, Kohn y Sham. Los teoremas de Hohenberg y Kohn, y la aproximación de Kohn-Sham establecieron las bases de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) tal como se conoce hoy en día. Sin entrar en detalle, comentaremos a continuación algunas características básicas de esta metodología. Una fuente imprescindible de los fundamentos de la metodología es el libro de Parr y Yang,¹² y una guía para su aplicación en sistemas químicos puede encontrarse en el de los autores Koch y Holthausen.¹³

El uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda supone pasar de una función de $4N$ coordenadas (siendo N el número de partículas del sistema bajo estudio) que no es un observable, a una función de tres coordenadas que sí es observable y se puede medir. La drástica reducción de las dimensiones planteaba el problema de la existencia de una relación unívoca entre la función de onda de un sistema polieletrónico y su densidad electrónica. El primer teorema de Hohenberg-Kohn¹⁴ establece que las propiedades de un sistema polieletrónico en su estado fundamental quedan unívocamente determinadas por una única densidad electrónica, y el segundo prueba que la densidad electrónica exacta del estado fundamental minimiza el funcional de la energía, $E[\rho]$. Desafortunadamente, los teoremas no especifican la forma de este funcional. Si éste fuera conocido, la aplicación del método variacional permitiría determinar la densidad exacta, o al menos aproximaciones a ésta en un esquema similar al usado con metodologías de función de onda (métodos Hartree-Fock y post-HF). Así, la principal dificultad de aplicación de la metodología DFT radica en encontrar expresiones aproximadas del funcional de la densidad. Debido a que es necesario aproximar el funcional, la clasificación de la metodología DFT como *ab-initio* es un tema de debate abierto.

En 1965, Kohn-Sham¹⁵ abordaron el problema considerando un sistema de referencia ficticio de “ n ” electrones sin interacciones. El funcional de la densidad para este sistema es conocido y se expresa en términos de un conjunto de funciones monoelectrónicas. El funcional de un sistema con interacción sería el del sistema de referencia, más términos adicionales que se agrupan en lo que se conoce como funcional de canje y correlación. Se han propuesto numerosos funcionales de canje y correlación basados en distintas aproximaciones. Así, los cálculos DFT requieren especificar el funcional usado y el conjunto de funciones monoelectrónicas seleccionado (base).

En el ámbito de los cálculos moleculares los denominados funcionales híbridos, y en especial el funcional B3LYP, han demostrado su eficacia en la predicción de propiedades moleculares. Por ello, en nuestros experimentos teóricos se ha usado este funcional. La selección de la base requiere buscar un compromiso entre la calidad de los

resultados y el esfuerzo computacional que conlleva el uso bases muy extensas. Tras algunas pruebas se seleccionó la base de Dunning cc-pVDZ (*correlation consistent polarized Valence Double Zeta*), que proporcionó resultados comparables con los obtenidos con bases más extensas en las pruebas realizadas para el presente trabajo. Todos los cálculos se realizaron con el paquete de programas GAMESS (*General Atomic and Molecular Electronic Structure System*).¹⁶

2.5. REFERENCIAS CAPÍTULO 2.

- ¹ Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Barrero A. F. Componentes de los frutos de *Juniperus Communis* L. *Anales de Química* 69: 1065, 1973.
- ² Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Miguel-del-Corral M. J. Componentes del los frutos de *Juniperus Oxycedrus* L. III. *Anales de Química* 70: 1015, 1974.
- ³ Barrero A. F.; Quílez Del Moral J. F.; Cuerva J. M.; Cabrera E.; Jiménez-González D. Preparation of bioactive podolactones via a new Pd-catalysed bislactonisation reaction. Synthesis of oidiolactone C. *Tetrahedron Letters* 41: 5203-5206, 2000.
- ⁴ de Pascual J.; San Feliciano A.; Miguel del Corral J. M.; Barrero A. F. Terpenoids from *Juniperus Sabina*. *Phytochemistry* 22: 300-301, 1983.
- ⁵ Ferraro J. R. Vibrational spectroscopy at high external pressures: the diamond anvil cell", *Academic Press, Orlando*, 1984.
- ⁶ Raman C. V.; Krishnan K. S. A new type of secondary radiation, *Nature* 121, 619, 1928.
- ⁷ Rusca J. B.; Delgado J. N. (Eds). Química-Física I. M. V. García Pérez. Espectroscopia Raman. *Ariel, S. A., Capítulo 36, página 735, Barcelona*, 2002.
- ⁸ Boppart H.; Vanstraaten J.; Silvera I. F. Raman-Spectra of Diamond at High-Pressures. *Phys Rev B* 32: 1423-1425, 1985.
- ⁹ Piermarini G. J.; Block S.; Barnett J. D., Forman R. A. Calibration of Pressure-Dependence of R1 Ruby Fluorescence Line to 195 Kbar. *J Appl Phys* 46: 2774-2780, 1975.
- ¹⁰ [http://www.lumaquin.com/biblioteca/archivos/Folleto%20QUV%20\(espa%C3%B1ol\).pdf](http://www.lumaquin.com/biblioteca/archivos/Folleto%20QUV%20(espa%C3%B1ol).pdf)
- ¹¹ San Andrés M.; de la Roja J. M.; Chercoles R.; Gómez M.; Baonza V. G. UV aging from a variety of a neutral foam core borrad: Study of colour and compositional evolution. *Óptica pura y aplicada. Sección especial: IX Congreso Nacional del Color*, 43 (4) 219-227, 2010.
- ¹² Parr R. G.; Yang W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford Science Publications, 1989.
- ¹³ Koch W.; Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Wiley-VCH, 2000.
- ¹⁴ Hohenberg P.; Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* 136, 1964.
- ¹⁵ Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects". *Phys. Rev.* 140 (4A): A1133-A1138, 1965.
- ¹⁶ GAMESS – Schmidt M.W.; Baldridge K. K.; Boatz J. A.; Elbert S. T.; Gordon M. S.; Jensen J. J.; Koseki S.; Matsunaga N.; Nguyen K. A.; Su S.; Windus T. L.; Dupuis M.; Montgomery J. A. *J. Comput. Chem.* 14, 1347-1363, 1993.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

ÍNDICE CAPÍTULO 3

CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	81
ÍNDICE CAPÍTULO 3	82
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.	83
3.1. Estudio espectroscópico de los ácidos comúnicos bajo condiciones extremas. Espectroscopia de varias resinitas.....	83
3.2. Experimentos con el ácido <i>trans</i> -comúnico.	84
3.2.1. Experimentos de DSC.	84
3.2.2. Experimentos de ATG.	86
3.2.3. Cálculos DFT.....	87
3.2.4. Estudio Raman con la Temperatura.	94
3.2.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.....	98
3.2.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.....	103
3.2.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.....	104
3.2.8. Estudio Raman con la Presión.	107
3.2.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.	109
3.3. Experimentos con el ácido <i>cis</i> -comúnico.....	111
3.3.1. Experimentos de DSC.	111
3.3.2. Experimentos de ATG.	113
3.3.3. Cálculos DFT.....	114
3.3.4. Estudio Raman con la Temperatura.	122
3.3.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.....	127
3.3.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.....	131
3.3.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.....	132
3.3.8. Estudio Raman con la Presión.	136
3.3.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.	138
3.4. Experimentos con el ácido <i>mirceo</i> -comúnico.	140
3.4.1. Experimentos de DSC.	140
3.4.2. Experimentos de ATG.	142
3.4.3. Cálculos DFT.....	143
3.4.4. Experimentos Raman con la Temperatura.	151
3.4.5. Experimentos Infrarrojo con la Temperatura.....	155
3.4.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N ₂ vs. aire.....	160
3.4.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.....	161
3.4.8. Estudio Raman con la presión.....	165
3.4.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.	167
3.5. Medidas espectroscópicas de varias resinitas.	169
3.6. REFERENCIAS CAPÍTULO 3.....	175

3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

3.1. Estudio espectroscópico de los ácidos comúnicos bajo condiciones extremas. Espectroscopia de varias resinitas.

Durante este capítulo se mostrarán los resultados de los experimentos realizados en la presente Tesis junto con una discusión de los mismos sobre qué puede estar aconteciendo en cada experimento, para posteriormente acometer las conclusiones de todos ellos en conjunto.

De manera resumida estos experimentos han consistido en:

- Estudio del **ácido *trans*-comúnico**, del **ácido *cis*-comúnico** y del **ácido *mirceo*-comúnico** (Figura 3. 1) en condiciones extremas, con los siguientes experimentos: 1) análisis calorimétrico (DSC); 2) análisis termogravimétrico (ATG); 3) estudio teórico por DFT y, simulación de espectros infrarrojo y Raman, asignación espectral comparando con los espectros experimentales en condiciones normales; 4) estudio de la evolución con la temperatura, primero por espectroscopia Raman con luz de excitación $\lambda=532$ nm buscando la aparición de cambios significativos (cambios de estado, fluorescencia, indicios de reactividad,...) y posteriormente por espectroscopia infrarroja a mayor temperatura (5); 6) comparativa de los espectros IR de los diterpenos calentados en atmósfera inerte de N_2 y calentados en condiciones normales al aire; 7) examen por IR del envejecimiento en cámara de UV durante varios meses, de los comúnicos; 8) análisis por Raman de la evolución de los terpenos sometidos a alta presión y (9) análisis por infrarrojo del residuo recuperado una vez ha sido liberado de la presión alcanzada y puesta a la presión atmosférica.



Figura 3. 1. De izquierda a derecha, muestras de ácido *trans*-comúnico, del ácido *mirceo*-comúnico y del ácido *cis*-comúnico, utilizadas en el presente trabajo.

- Realización de espectros infrarrojo y Raman de **seis tipos diferentes de resinitas** (ver Figura 3. 2) de diferente localización geográfica y cronológica (en el Apéndice II, marcadas en negrita), esto es, goma copal comercial contemporánea (<0,01 M.a. Holoceno, Cenozoico), copal de Madagascar (<1 M.a., Pleistoceno, Cenozoico), copal de Colombia (<5 M.a., Plioceno, Cenozoico), ámbar de la República Dominicana (<23 M.a., Mioceno, Cenozoico), ámbar del Báltico (<33 M.a., Oligoceno, Cenozoico), resinita de Borneo (< 55 M.a., Eoceno, Cenozoico). Todas ellas son muestras comerciales, excepto la resinita de Borneo, que ha sido extraída

de muestras de carbón sub-bituminoso directamente, de una explotación minera de la Isla de Borneo (zona sur, South Kalimantan), Indonesia. La datación de las muestras comerciales, han sido suministradas por el proveedor de las mismas.



Figura 3. 2. Los seis tipos de resinitas utilizadas en el presente trabajo. De izquierda a derecha y de arriba a abajo, goma copal comercial contemporánea (<0,01 M.a. Holoceno, Cenozoico), copal de Madagascar (<1 M.a., Pleistoceno, Cenozoico), copal de Colombia (<5 M.a., Plioceno, Cenozoico), ámbar de la República Dominicana (<23 M.a., Mioceno, Cenozoico), ámbar del Báltico (<33 M.a., Oligoceno, Cenozoico), resinita de Borneo (< 55 M.a., Eoceno, Cenozoico).

3.2. Experimentos con el ácido *trans*-comúnico.

Como se puede observar en la Figura 3. 1, el ácido *trans*-comúnico en condiciones normales, presenta un aspecto sólido amarillento en su parte exterior al estar compactado, pero que al pulverizarlo pierde dicho color tornando a blanco, aspecto que no aparece reflejado en la bibliografía.

3.2.1. Experimentos de DSC.

Paso previo a afrontar los estudios espectroscópicos en condiciones extremas del ácido *trans*-comúnico, se ha realizado un análisis térmico del compuesto puro, para tener una referencia térmica sobre qué nos podemos encontrar antes y después de su esperable fusión (sólo se encuentra tabulada¹ su forma *trans*-communato de metilo, $T_f=105-106^\circ\text{C}$, debido a la inestabilidad de la forma ácida), transiciones de fase o posible comportamiento, siguiendo sus variaciones de flujo de calor (*Heat Flow*).

Este análisis térmico ha consistido en una calorimetría diferencial de barrido (DSC), entre 20°C y 250°C en atmósfera inerte, con un primer calentamiento (1st *Heat Flow*), un enfriamiento a 20°C y un segundo calentamiento también hasta los 250°C , para poder comparar el comportamiento inicial, confiando que durante el primer calentamiento el ácido *trans*-comúnico haya podido reaccionar de manera irreversible. En la Figura 3. 3 se muestra el resultado de este procedimiento.

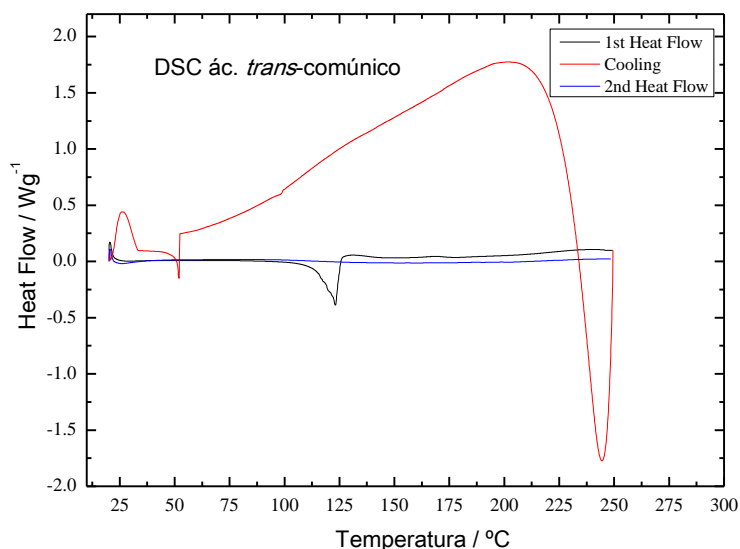


Figura 3. 3. DSC del ácido *trans*-comúnico entre 20°C y 250 °C, con un primer calentamiento (1st Heat Flow), un enfriamiento (Cooling) y un segundo calentamiento (2nd Heat Flow).

Se puede distinguir como durante el primer calentamiento se produce un proceso endotérmico que comienza a los 100°C marcando un **mínimo a 123°C**, asignable al punto de fusión del ácido *trans*-comúnico, no parece que exista una T_g antes de esta hipotética fusión ya que no se aprecian escalones en la gráfica. Si ampliamos la zona de 100-200°C (Figura 3. 4), se observa con mayor precisión como más allá del punto de fusión del primer calentamiento, suceden unas oscilaciones endotérmicas y exotérmicas (con **máximos a 130°C y 170°C, y mínimo a 178°C**) anchas y débiles, que podrían ser propias de reacciones de polimerización o algún otro tipo de reacción, transiciones vítreas del polímero formado, *in crescendo* con el aumento de la temperatura, esto es, **de manera muy gradual entre máximos**, a lo que se intentará explicar con los resultados de los sucesivos experimentos.

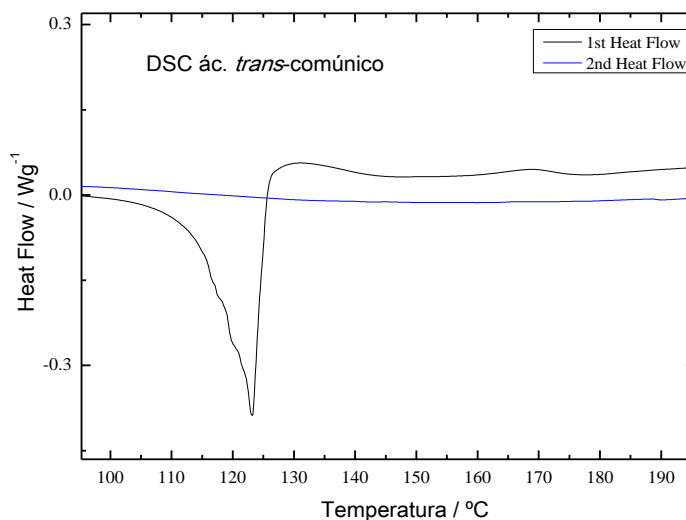


Figura 3. 4. Zona ampliada del DSC del ác. *trans*-comúnico, de la Figura 3. 3 entre 90°C y 200°C.

Las curvas presentes durante el enfriamiento (*cooling*) son propias de ajustes térmicos del aparato de medida conforme entra en régimen de equilibrio. El trazo

observado durante el segundo calentamiento (*2nd Heat Flow*), no parece sufrir cambios de procesos endotérmicos ni exotérmicos durante todo este intervalo de temperaturas (20-250°C), por lo que entendemos que el proceso de reacción acaecido durante el primer calentamiento, de haber sucedido, es irreversible.

Los resultados obtenidos en los siguientes experimentos, nos servirán para explicar y confirmar las conjeturas lanzadas en este experimento de DSC, respecto a la posible fusión y posterior reactividad.

3.2.2. Experimentos de ATG.

Se ha realizado el análisis termogravimétrico del ácido *trans*-comúnico entre 40°C y 350°C, también en atmósfera inerte, para poder seguir las posibles pérdidas de masa que tienen lugar durante el calentamiento del ácido *trans*-comúnico, con una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min. Paralelamente, se ha realizado un DSC, pero con menor sensibilidad que el mostrado en el punto anterior. En éste de menor sensibilidad se distingue también el punto de fusión como proceso endotérmico, pero no se distingue diferencias entre los procesos oscilantes a 130°C, 170°C y a partir de 175°C, que se relataron con el DSC inicial, dato a favor para mostrar que estos se producen de manera paulatina (ver Figura 3. 5). Más allá de los 180°C el proceso exotérmico es continuado, quizás porque comience la pérdida de dobles enlaces, descaboxilaciones, deshidrataciones de las moléculas,..., a lo que se intentará dar explicación con el resto de experimentos. Reseñar que el cambio de pendiente que tiene lugar en torno a los 275°C es debido a un cambio en la velocidad de aumento de la temperatura, por lo que no es significativo).

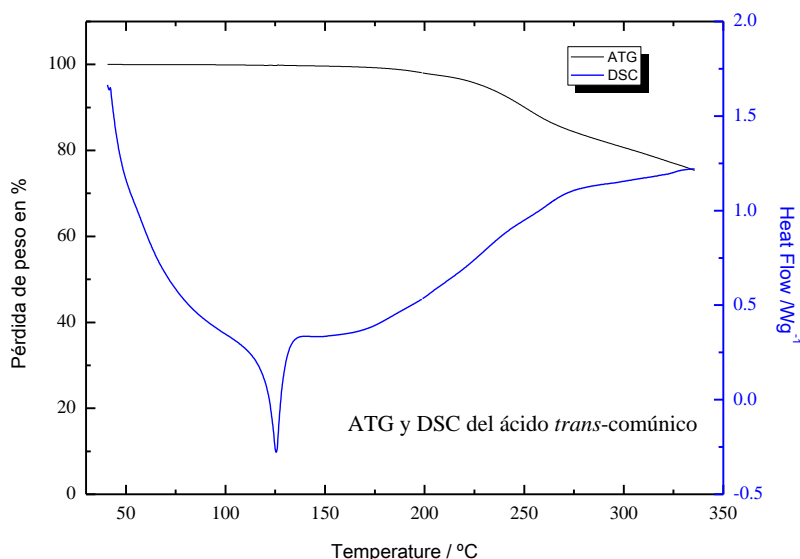


Figura 3. 5. ATG del ácido *trans*-comúnico entre 40°C y 340 °C, junto con su DSC (1st Heat Flow).

Centrándose más en el análisis de ATG, se puede observar como a la temperatura asignada a la fusión (123°C) no tiene lugar pérdida de peso en ATG, es a partir de 200°C cuando sí comienza a tener lugar una ligera pérdida de peso que llega al 25% a los 340°C, que bien pudieran ser atribuida a pérdida del grupo carboxílico. Hasta los 182°C no tiene lugar una pérdida del 1% en peso, producto quizás de pérdida de agua

higroscópica, pero sin guardar ninguna relación estequiométrica con el monómero. Como referencia decir que las moléculas de los isómeros comúnicos objeto de estudio tiene un peso molecular de 302.

3.2.3. Cálculos DFT.

El propósito del estudio teórico DFT del ácido *trans*-comúnico, aplicando las herramientas mecano-cuánticas al alcance de nuestro grupo, es establecer una optimización de la geometría tridimensional del monómero (Figura 3. 6) y calcular los modos vibracionales activos tanto en Infrarrojo como en Raman, para poder hacer una mejor asignación de los espectros experimentales de presente trabajo.

En la siguiente Figura 3. 6 se muestra la disposición espacial del ácido *trans*-comúnico optimizado con B3-LYP, obtenido para el presente trabajo:

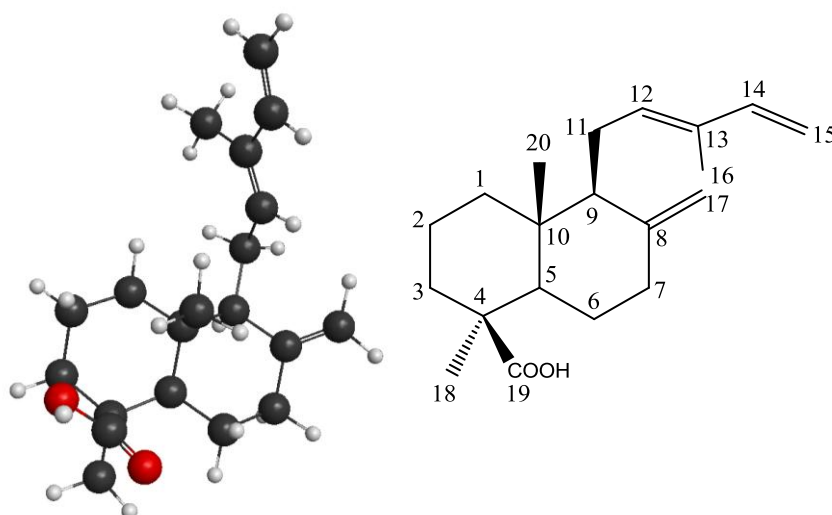


Figura 3. 6. Disposición espacial de la molécula de ácido *trans*-comúnico obtenido por DFT, y sobre el plano con su numeración estándar.

Los resultados computacionales dan lugar a los 150 modos vibracionales que son de esperar en una molécula de 52 átomos (20 C, 2 O y 30 H), para una molécula de grupo espacial C₁. Para el propósito de nuestro trabajo, nos vamos a fijar exclusivamente en una serie de modos vibracionales que nos interesan, esto es, el conjunto carboxílico, las vibraciones de los dobles enlaces presentes en la molécula y, las tensiones y flexiones de los hidrógenos relacionados con ellos.

Basándonos en el trabajo de Scout *et al.* (1996),² dada la complejidad y el tamaño de las moléculas labdánicas, aplicaremos un factor de escala (f. e.) de 0.9614, que se usará para ajustar mejor la predicción de las frecuencias a los valores experimentales.

En las tablas siguientes se muestran las frecuencias [Nota: todas las frecuencias de estas tablas se expresan en cm⁻¹] a las que aparecen las señales junto a su intensidad en los espectros teóricos y en los experimentales obtenidos *ex profeso* para este trabajo experimental inmediatamente después en cada tabla (no se encuentran en la literatura¹ dichos espectros del compuesto puro, más que algunas bandas nombradas en artículos referenciados en este trabajo). Para la asignación de las bandas experimentales, no sólo se ha tenido en cuenta lo obtenido por DFT, sino que también se ha reparado en la

elucidación estructural tabulada en la bibliografía del Apéndice VII, así como la de toda la literatura referente a las resinas fósiles tratadas en anteriores apartados.

Las señales relacionadas con **las tensiones O-H y C-H** unidas directamente a dobles enlaces aparecen en la Tabla 3. 1 y en la Figura 3. 7 su representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
ν (OH)	3688	3545	m	3400-3550 ancha w	m	-
ν_{as} ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conj.)	3234,7	3110	m	3093 w	s	3094 s
ν_{as} ($C^8=C^{17}H_2$ exoc.)	3234,3	3109	m	3078 w	s	3079 w
ν ($-C^{12}H=C^{13}R-$)	3154	3032	m	3036 w	s	3036 vw
ν_s ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conj.)	3147	3025	w	3002 vw sh	s	3002 s
ν_s ($C^8=C^{17}H_2$ exoc.)	3140	3019	m	2986 m	s	2986 s

Tabla 3. 1. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las tensiones O-H y C-H unidas directamente a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

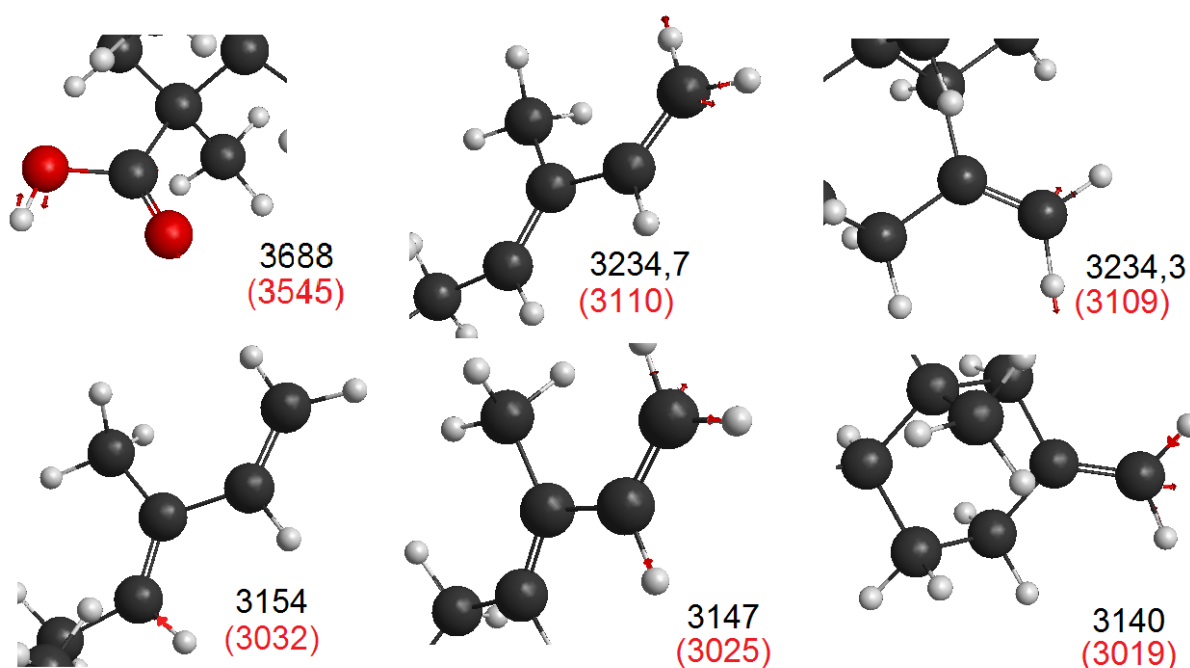


Figura 3. 7. Modos de vibración relacionados con las tensiones O-H y C-H unidos directamente a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Así, las bandas de **tensión relacionadas con las tensiones de los dobles enlaces** existentes en la molécula aparecen en la Tabla 3. 2 y su representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2 en la Figura 3. 8. Destacar

que $\nu_s(\text{C}=\text{C} \text{ conj.})$ está a mayor frecuencia que $\nu_{as}(\text{C}=\text{C} \text{ conj.})$, según DFT, siendo el primero el pico más intenso del espectro Raman:

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\nu(\text{C}=\text{O})$	1805	1735	vs	1693 vvs	vw	-
$\nu(\text{C}^8=\text{C}^{17} \text{ ex.})$	1713	1647	m	1650 sh	vw	-
$\nu_s(\text{C}=\text{C} \text{ conj.})$	1698	1632	m	1643 m	vvs	1641 vvs
$\nu_{as}(\text{C}=\text{C} \text{ conj.})$	1670	1605	m	1606 m	w	1606 m

Tabla 3. 2. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las tensiones C=C (exocíclico y conjugados), y tensión C=O en la molécula de ácido *trans*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

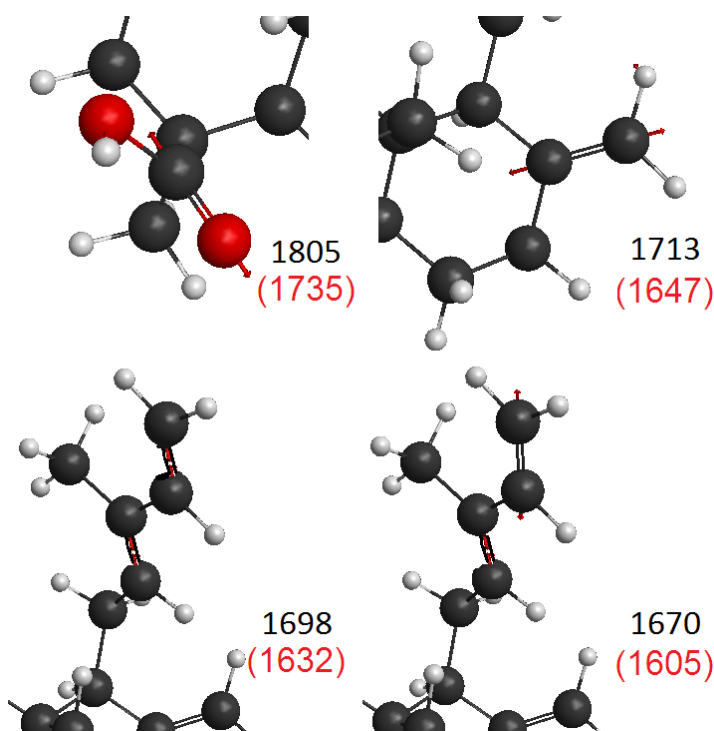


Figura 3. 8. Modos de vibración relacionados con las tensiones C=C (exocíclico y conjugados) y tensión C=O en la molécula de ácido *trans*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Vibraciones relacionadas con el grupo -C-O-H: tensión C-O (que aparece duplicada porque por combinación con otros modos de flexiones C-H, da este resultado en DFT y, como veremos concuerda con los espectros experimentales) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*), que en ácidos carboxílicos suelen acoplarse entre ellas. En la Tabla 3. 3 se representan estos modos y, sus frecuencias teóricas y experimentales, y su representación figurada extraída del cálculo DFT en la Figura 3. 9.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta_{i.p.}$ (C-O-H)	1365	1312	w	1319 m	vw	1320 w
ν (C-O)	1346	1294	w	-	vw	1294 w
ν (C-O)	1314	1263	w	1260 s	vw	-
$\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H)	1140	1096	vs	1092 w	vw	1091 w

Tabla 3. 3. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *trans*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

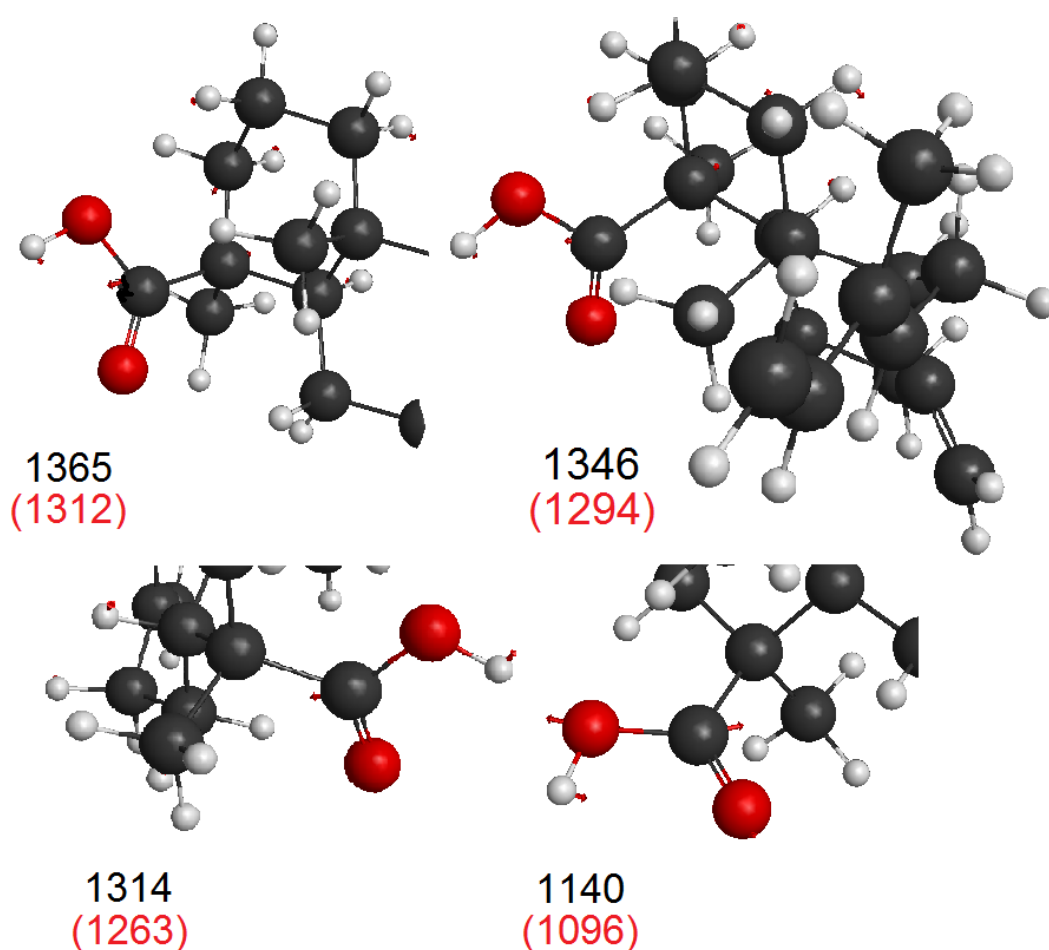


Figura 3. 9. Modos de vibración relacionados con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *trans*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Los modos vibraciones relacionados con el grupo con las **flexiones en el plano (*i. p.*, *in plane*)** de los C-H unidos a **dobles enlaces** aparecen a continuación. En la Tabla

3. 4 se representan estos modos (junto con sus frecuencias teóricas y experimentales), y su representación figurada extraída del cálculo DFT en la Figura 3. 10.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta_{i.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$) <i>scissoring</i> y $-C^7H_2$)	1454	1398	w	1405 w sh	w	1408 m
$\delta_{i.p.}$ ($-HC^{14}=C^{15}H_2$ conj. <i>scissoring</i>) y $R_2C^8=C^{17}H_2$ exoc.)	1431	1375	w	1384 w	m	1388 w
$\delta_{i.p.}$ ($-C^{12}H=C^{13}R-$)	1413	1358	w	1365 w	w	1364 w

Tabla 3. 4. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las flexiones en el plano (i. p., *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico. Las frecuencias teóricas de 1454 cm⁻¹ y 1431 cm⁻¹ son fruto de una doble aportación de flexiones (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm⁻¹)

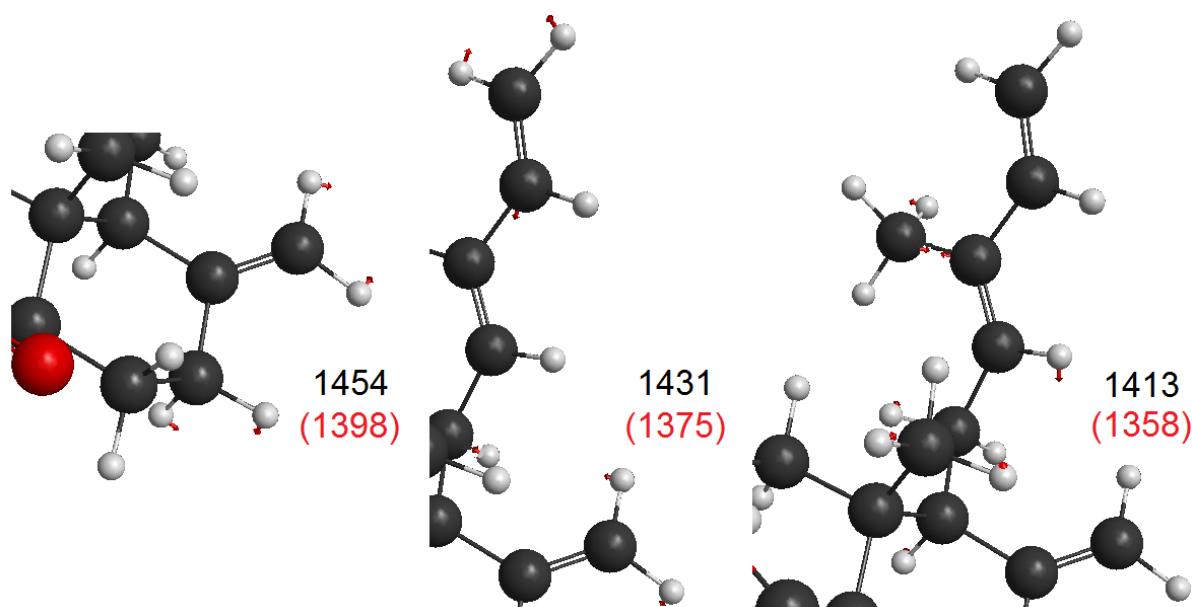


Figura 3. 10. Modos de vibración relacionados con las flexiones en el plano (i. p., *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Modos vibracionales relacionados con las **flexiones fuera del plano (o.o.p., *out of plane*) C-H unidos a dobles enlaces**: en la Tabla 3. 5 aparece la relación en frecuencia de estos modos y en la Figura 3. 11 la representación de los mismos. Nota: existen otros modos vibracionales en esta región que son combinaciones de vibraciones fuera del plano de los C-H alquénicos, con flexiones grupos C-H de carbonos saturados, pero se ha preferido poner sólo éstos por parecer más significativa la contribución de los primeros en la simulación.

Modo	Frecuencia a teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{14}=C^{15}H_2)$ twisting + $\gamma_{o.o.p.}(-HC^{12}=C^{13}R-)$	1026	986	w	- 987 m	w	993 w sh -
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2)$ wagging	918	882	m	892 s	vw	893 m
$\gamma_{o.o.p.}(-CH^{14}=C^{15}H_2)$ wagging	912	877	m	-	vw	880 w
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{12}=C^{13}R-)$	893	858	w	851 m	vw	851 w
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2)$ twisting (#)	761 700	731 673	 m	- 680 vw	vw vw	749 w -
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{14}=C^{15}H_2)$ twisting	693	666	vw	673 vw	vw	675 w

Tabla 3. 5. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las flexiones fuera del plano (o.o.p., out of plane) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1}) (#, Este modo fundamental aparece dos veces en la simulación DFT, con combinación con otras vibraciones)

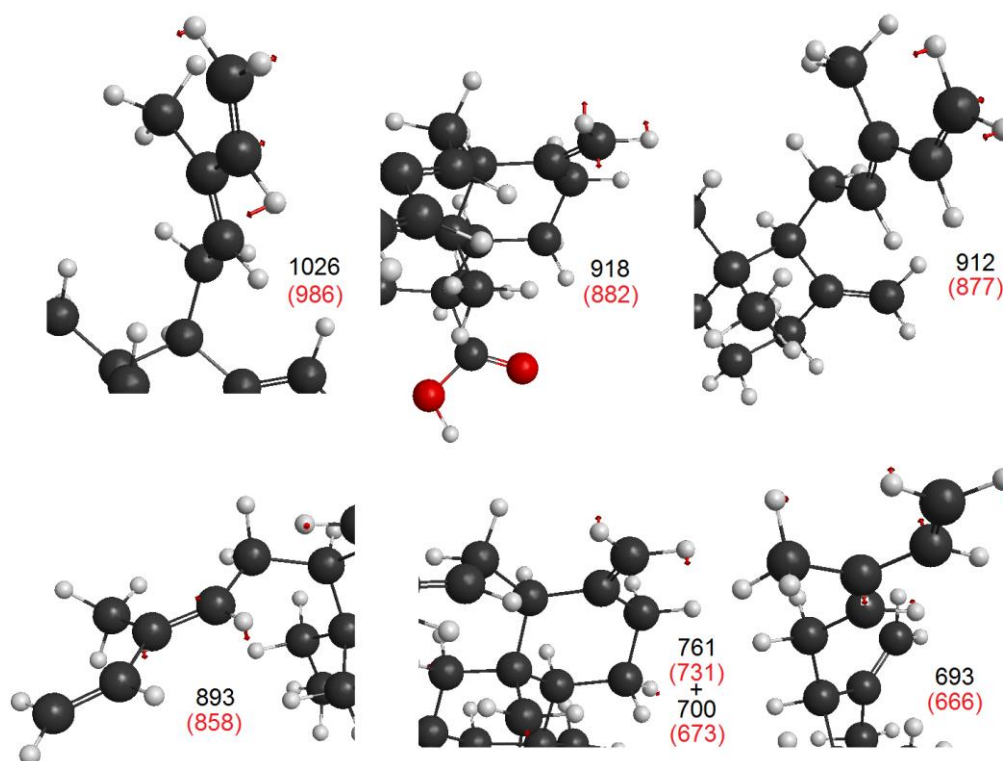


Figura 3. 11. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las flexiones fuera del plano (o.o.p., out of plane) C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *trans*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

En la Figura 3. 12 y Figura 3. 13 se muestran los espectros experimentales infrarrojo y Raman del ácido *trans*-comúnico, que se tratarán en profundidad en los siguientes apartados. La desviación, una vez se ha aplicado el factor de corrección, del

valor de las frecuencias experimentales frente a la teórica, puede deberse, además de que la simulación es a 0°C, a que la molécula en condiciones normales al estar en estado sólido, se encuentre dimerizada, tal y como le suele suceder a los ácidos carboxílicos orgánicos.

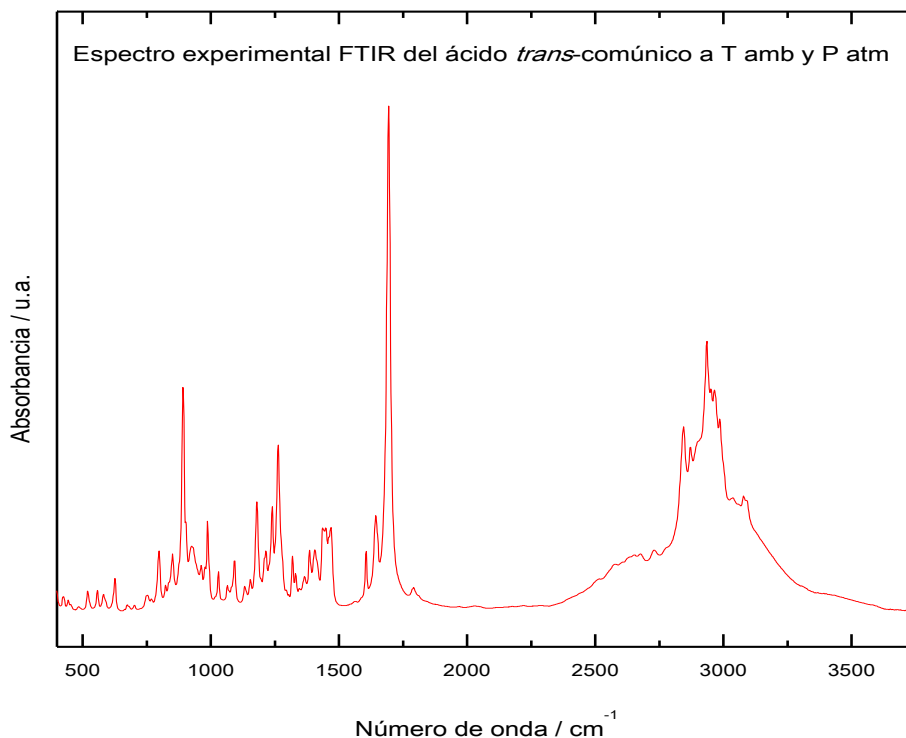


Figura 3. 12. Espectro experimental FTIR del ácido *trans*-comúncio a temperatura y presión ambiente.

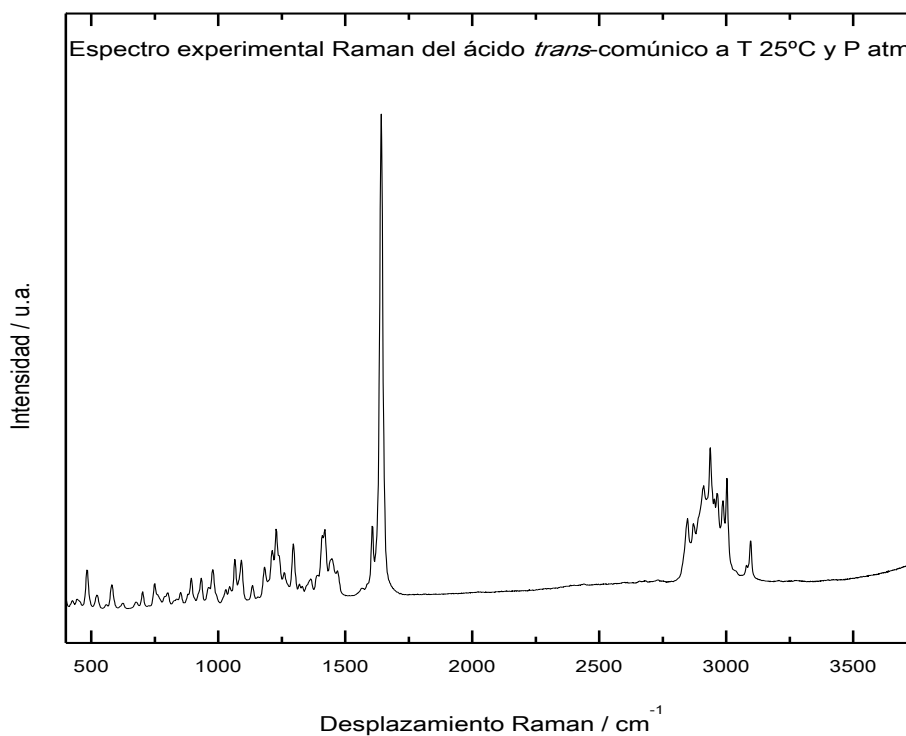


Figura 3. 13. Espectro experimental Raman del ácido *trans*-comúncio a temperatura y presión ambiente. ($\lambda = 532$ nm)

3.2.4. Estudio Raman con la Temperatura.

Se han realizado medidas de espectroscopia Raman del ácido *trans*-comúnico a diferentes temperaturas, *in situ* dentro de la placa calefactora Linkam, con una fuente de excitación láser de $\lambda=532$ nm, entre 25°C y 180°C, con incrementos de 5°C, y estabilización de temperatura de 5 minutos entre cada medida. Recogiéndose como residuo a la temperatura alcanzada un sólido con aspecto totalmente diferente al producto inicial, que era un sólido polvoriento blanco-amarillento, tornándose a un marcado color amarillo-anaranjado (color ámbar/miel característico), ver Figura 3. 14.

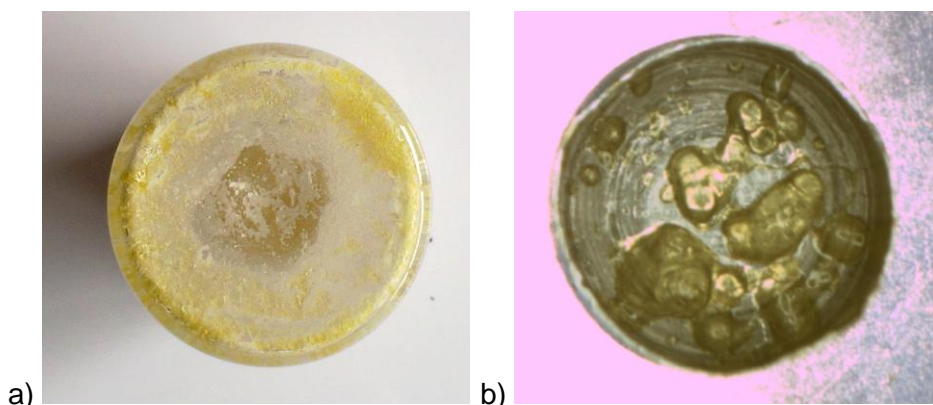


Figura 3. 14. a) ácido *trans*-comúnico en condiciones normales b) residuo recuperado tras calentar a 180°C el ácido *trans*-comúnico.

En esta batería de medidas (ver Figura 3. 15), se aprecia una modificación del aspecto general de todas las señales del espectro en su estructura fina entre la medida de 120°C y 125°C, propia de la fusión de cualquier compuesto. A partir de 135/140 °C, comienza a apreciarse la aparición de fluorescencia a lo largo de todo el espectro, lo que hace elevar la línea base de los mismo, provocando el ensombrecimiento de las bandas de vibración menos intensas, quedando eclipsado por completo a 170-180°C. Estos datos extraídos están bastante en consonancia con los datos obtenidos por DSC explicados anteriormente, donde se asigna un punto de fusión para el compuesto a 123°C, una reacción de polimerización que comienza a tener lugar a 130°C, que correspondería con el inicio de la aparición de fluorescencia y se prolonga hasta los 175°C-180°C, produciéndose un aumento tal de la fluorescencia (por irradiación de $\lambda=532$ nm) que ya apenas es apreciable el espectro Raman del ácido *trans*-comúnico, apoyándonos en el trabajo de Carman *et al.*,³ diremos que tiene lugar una transición vítrea (T_g) del polímero (policomúnico) formado. Con estos datos y con los de la elucidación estructural de los espectros siguientes, se pretende vislumbrar los caminos de reacción que ha podido seguir el ácido *trans*-comúnico sometido a alta temperatura.

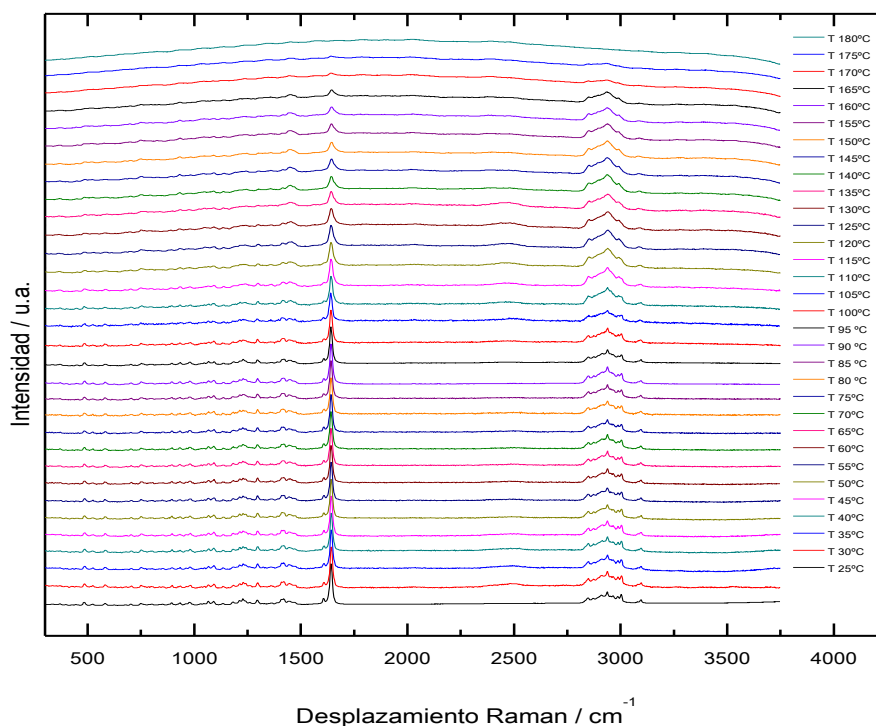


Figura 3. 15. Espectros Raman del ácido *trans*-comúnic entre 25°C y 180°C, tomados cada 5°C.

Todos estos detalles (fusión, aumento de fluorescencia y posibles reacciones) se aprecian más claramente haciendo una extracción de espectros a unas temperaturas concretas, como se recogen en la Figura 3. 16:

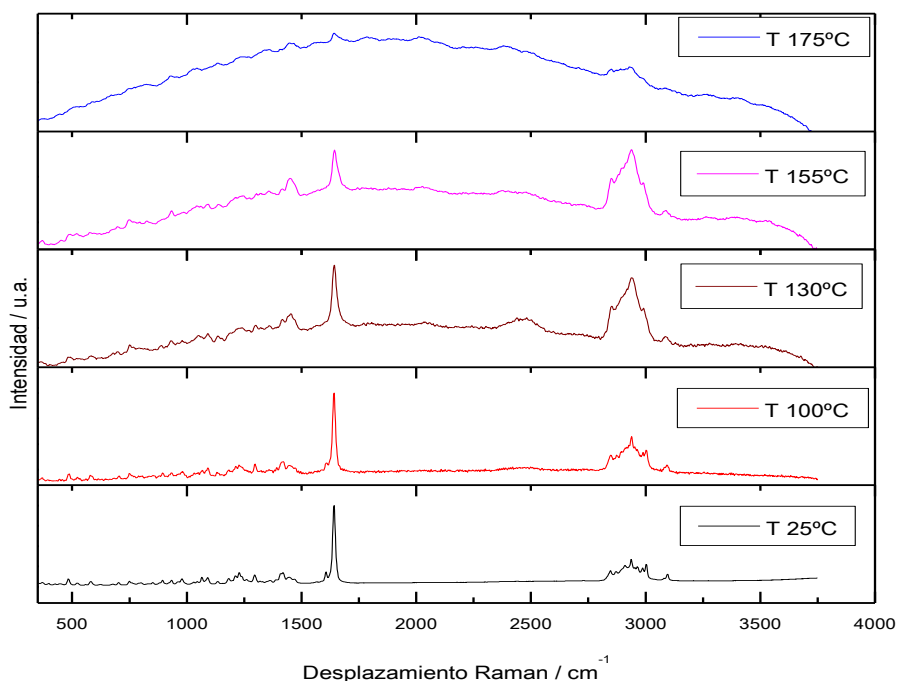


Figura 3. 16. Espectros del ácido *trans*-comúnic a 25°C, 100°C, 130°C, 155°C y 175°C, donde se pueden observar los cambios espectrales más significativos que tienen lugar durante el calentamiento.

En cuanto a las modificaciones y características en los modos de vibración más interesantes que se pueden apreciar para el presente trabajo, cabe destacar (obviando la ν_s (O-H), que no aparece como activa en los espectros Raman experimentales):

Zona de tensión C-H unidos a dobles enlaces, ver Tabla 3. 1 y Figura 3. 17 para la asignación experimental Raman que aquí se vuelve a referenciar, esto es, [ν_{as} ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) 3094 cm^{-1} , ν_{as} ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) 3079 cm^{-1} , ν ($-C^{12}H=C^{13}R-$) 3036 cm^{-1} , ν_s ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) 3002 cm^{-1} y ν_s ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) 2986 cm^{-1}], muestran modificaciones concretas en su estructura de bandas. **Las frecuencias simétrica y anti-simétrica de los dobles enlaces conjugados (3094 cm^{-1} y 3002 cm^{-1}), desaparecen prácticamente por completo ya 155°C** , lo que sugiere que se haya podido perder la conjugación. No parece suceder lo mismo con la tensión simétrica de los C-H del doble enlace exocíclico (2986 cm^{-1}), que no se modifican en intensidad, aunque la fluorescencia general puede enmascarar este aspecto. Es esta misma fluorescencia la que no permite evaluar qué sucede con la frecuencia antisimétrica del enlace exocíclico (aunque parece no sufrir cambios) con claridad, ya que cerca de esta vibración aparecen a su vez hombros (más allá de 155°C), que bien pudieran ser también ν (C-H) nuevas, de carbonos han pasado de hibridación sp^3 a sp^2 . El pico de 3036 cm^{-1} [ν ($-C^{12}H=C^{13}R-$)] debido a su baja intensidad a temperatura ambiente, no aporta mucho datos, aunque sí que es verdad que a 155°C y 170°C ha podido aumentar de intensidad e incluso desplazarse hacia mayores frecuencias (el ruido no permite precisarlo completamente), consecuencia quizás de pérdida de conjugación.

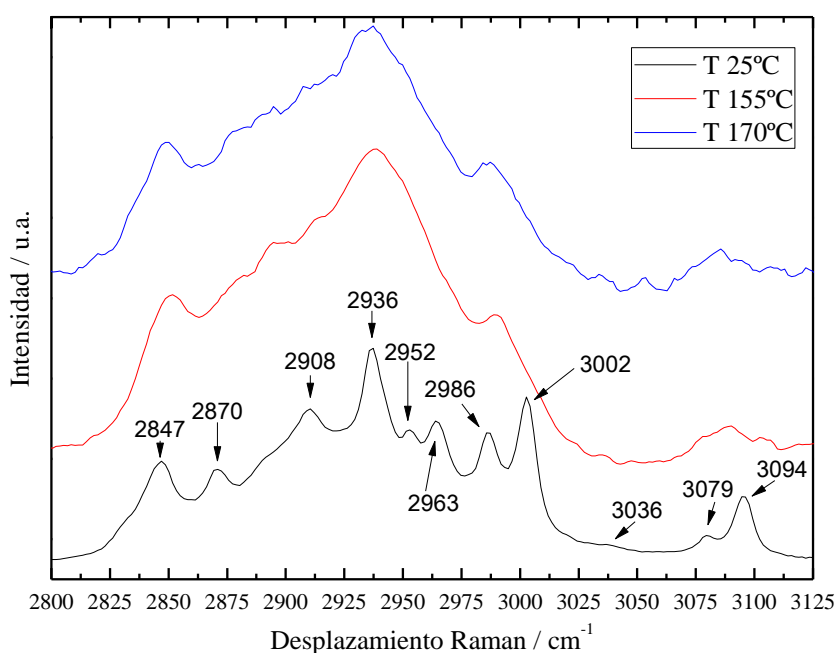


Figura 3. 17. Región el espectro Raman del ácido *trans*-comúnico, de las tensiones C-H unidos a dobles enlaces.

Aunque no se traten de grupos funcionales importantes, para completar la asignación espectral de esta región se detallarán las **tensiones C-H de carbonos sp^3** , su asignación por carbonos concretos es difícil de realizar por la complejidad de la molécula y por la existencia de solapamientos de modos cuyas diferencias son prácticamente inapreciable, pero por el contrario referirse a un “conjunto” con similares características, es más sencillo. Se trata de bandas anchas, así tenemos las ν_{as} (CH_3) a 2963 cm^{-1} , las ν_{as} (CH_2) a 2952 cm^{-1} , las ν_s (CH_3) a 2936 cm^{-1} , las ν_s (CH_2) a 2908 cm^{-1} , la ν (R_3C^5H del

carbono puente) a 2870 cm^{-1} y la $\nu(\text{R}_3\text{C}^9\text{H})$ a 2847 cm^{-1} . Con la temperatura todas ellas aumentan aún más en anchura.

En la **zona de las frecuencias de las tensiones de los doble enlaces** (ver Tabla 3. 2 y Figura 3. 18), la $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ de los conjugados, centrada a 1641 cm^{-1} a 25°C , es la señal más intensa del espectro Raman, conforme la temperatura del experimento va creciendo, **su intensidad va decayendo y ligeramente se desplaza hacia mayores frecuencias (1644 cm^{-1}), principalmente más allá de los 130°C** aunque también hay que tener en cuenta que el incremento de fluorescencia acelera este factor. La $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ de 1606 cm^{-1} , **ha desaparecido por completo al llegar a los 170°C** . En esta zona a partir de $130/150^\circ\text{C}$ se ensancha la banda principal resultado de la aparición de una pequeña banda muy poco intensa centrada en 1685 cm^{-1} (*, Figura 3. 18), **que bien podría ser un modo de un doble enlace $\text{C}=\text{C}$ con características diferentes a como estuviera en condiciones iniciales**, es decir ahora no conjugado, hecho que se traduce en aumento de frecuencia). Esta nueva frecuencia en los espectros a mayor temperatura es difícil de apreciar con el aumento de la fluorescencia en el espectro general. Se descarta que esta nueva banda en forma de hombro sea debido a la presencia de ésteres, porque no hay existencia de alcoholes, que favoreciera la saponificación de los carboxílicos.

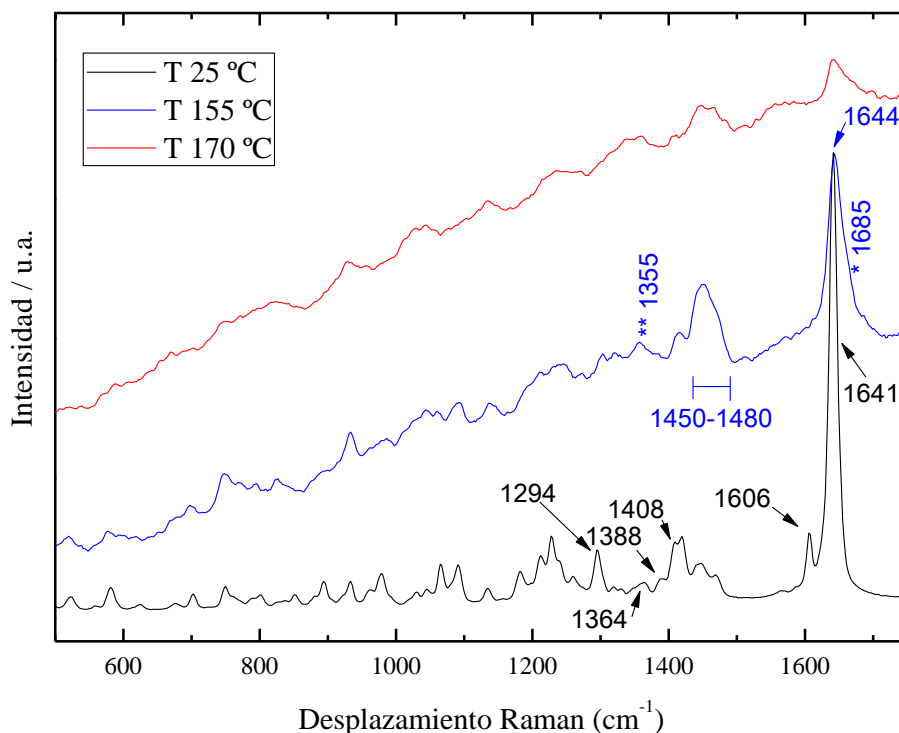


Figura 3. 18. Región espectral de los dobles enlaces ($\text{C}=\text{C}$ exocíclicos y conjugados, y tensión $\text{C}=\text{O}$) junto con la región de las flexiones $\text{C}-\text{H}$ (fuera y dentro del plano), y el conjunto $\text{C}-\text{O}-\text{H}$, para el ácido *trans*-comúnico.

De las **vibraciones relacionadas con el conjunto $\text{C}-\text{O}-\text{H}$** [$\delta_{i.p.}(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ 1320 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{O})$ 1294 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ 1091 cm^{-1}], decir que debido a que en Raman no son modos con mucha intensidad (excepto 1294 cm^{-1}), lo que unido al aumento de la fluorescencia del producto resultante a alta temperatura, no permite sacar grandes conclusiones. Aunque si se puede afirmar que la frecuencia de 1294 cm^{-1} permanece en el espectro de 155°C y con ello **no sufren cambios las flexiones del conjunto $-\text{COOH}$, por lo que el grupo ácido sigue presente**. También se descarta que se haya podido

formar un éster por ataque electrófilo al doble enlace por parte del grupo $-\text{COO}^-$, en posición 1,2- del los dobles enlaces conjugados, dando lugar a esteres vinílicos, debido a que no hay presencia de catalizadores y de darse esta reacción, habría grandes cambios en la estructura de estas bandas del grupo $-\text{COOH}$, aseveración que nos ha de servir para el resto de isómeros y experimentos.

Los modos vibracionales consecuencia de las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver también Tabla 3. 4 y Figura 3. 18) [$\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico y $-\text{CH}_2-$) 1408 cm^{-1} , $\delta_{i.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado y $\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 1388 cm^{-1} y $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-$) 1364 cm^{-1}], en el espectro Raman, muestran que **el modo $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) de 1408 cm^{-1} apenas varía**, aunque ésta modificación de darse, pudiera estar enmascarada por el hecho de que este modo es combinación entre las flexiones $=\text{C}^{17}-\text{H}$ exocíclicos y las flexiones de un $-\text{CH}_2-$, más concretamente del carbono 7. Lo mismo sucede con la banda de 1388 cm^{-1} , consecuencia de la combinación de las flexiones de todos los $=\text{CH}_2$ presentes en la molécula (conjugados y exocíclicos), por lo que no se pueden sacar conclusiones. No sucede lo mismo con la señal de 1364 cm^{-1} , que a partir de 150°C (a pesar de ser una señal débil se aprecia cambio), se desplaza hacia menores frecuencias bruscamente (a 1355 cm^{-1} , **, ver Figura 3. 18), que se podría interpretar como una **nueva flexión $\text{C}^{12}-\text{H}$ de $\text{R}_2\text{C}^{13}=\text{C}^{12}\text{H}-$ surgida, al perderse la conjugación**, pero que indica que el carbono en posición 12 sigue teniendo hibridación sp^2 .

Las bandas de **flexión fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces**, debido a su poca actividad y baja intensidad Raman, no aportan mucha información, por lo que considero que la valoración de estos modos con la temperatura puede dar lugar a conclusiones erróneas, y no trataré estos modos vibracionales con la temperatura en Raman. Fuera de estos conjuntos de bandas escogidos para el análisis más concreto, destacan en el espectro Raman, ensanchamiento y crecimiento de las señales en la zona de $1450\text{-}1480\text{ cm}^{-1}$, región de las flexiones de los $\text{R}_3\text{C}-\text{H}$, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, por lo que podría esperarse que fueran el efecto causado por la hidrogenación de carbonos sp^2 a sp^3 , es decir, pérdida de dobles enlaces por la causa que fuera, aunque la más probable sea la de la reactividad del doble enlace $\text{C}^{14}=\text{C}^{15}$ conjugado (ver Figura 3. 18), por adición 1,2.

Por el análisis conjunto de DSC, ATG y Raman, podemos concluir que tras la fusión del ácido *trans*-comúnico a 123°C , comienza un periodo de reactividad, dando lugar a partir de 130°C , a un primer compuesto con ligera fluorescencia, por reacción de los dobles enlaces conjugados, pero en posición 14-15 (adición 1-2). Más allá de 170°C continúa un proceso exotérmico que aumenta aún más la fluorescencia del producto obtenido a través de todo el experimento, pero con las características espectrales del obtenido a 130°C (esto es, sigue poseyendo grupos carboxílicos, dobles enlaces exocíclicos, pero ha perdido la conjugación). **Concretando estaríamos ante una primera reacción para dar un polímero de cadena corta poco fluorescente, y para posteriormente continuar con un proceso reactivo para dar lugar a policomúnico de mayor número de monómeros, éste ya mucho más fluorescente bajo radiación de $\lambda=532\text{ nm}$.**

3.2.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.

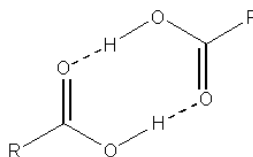
El producto obtenido en el experimento anterior, elevado hasta los 180°C en la placa calefactora Linkam, fue templado a temperatura ambiente y medido por espectroscopia infrarroja (FTIR) (no tenemos posibilidad de medir IR *in situ* a alta

temperatura). Viendo que el aspecto de la propia muestra, así como el de su espectro infrarrojo mostraban cambios irreversibles, otras alícuotas del ácido *trans*-comúnico fueron sometidas a mayores temperaturas en horno cerámico directamente (210°C, 290°C y 340°C), y posteriormente templadas a temperatura ambiente, para completar el estudio a temperaturas extremas (el aspecto del residuo recuperado se muestra en la Figura 3. 19). De estas muestras se intentó medir su espectro Raman con $\lambda=532$ nm, pero la fluorescencia de las muestras impidió que obtuviéramos los resultados deseados, por lo que solamente se midió de ellas el espectro FTIR una vez enfriadas a temperatura ambiente.



Figura 3. 19. Horno utilizado para el calentamiento del ácido *trans*-comúnico más allá de 180°C y residuo recuperado a 210°C de los ácidos labdánicos usados en el presente trabajo.

Las **tensiones C-H anti-simétrica y simétrica de los dobles enlaces conjugados**, como se estima en la Figura 3. 20 [ν_{as} ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) 3093 cm^{-1} y ν_s ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) a 3002 cm^{-1} sh], en infrarrojo son modos poco intensos, en especial el segundo modo, pero aún así se observa que **han desaparecido a 180°C, lo que sugiere que la molécula ha perdido la conjugación**. En cambio a 180°C, por debajo de 3093 cm^{-1} , parece surgir una nueva frecuencia ancha y débil que se solapa con la ν_{as} ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) de 3078 cm^{-1} , o simplemente es esta última que aumenta de anchura. A 25°C, tratándose de un ácido carboxílico, es de esperar la banda de tensión -OH sea activa en IR como nos marca el DFT, pero como se aprecia en el espectro de la Figura 3. 20, parece que no fuera activa o sólo se enmascara por elevación de la línea base. Pero tratándose de un ácido carboxílico en estado sólido, lo más normal es que esté dimerizado de la siguiente manera,



debido a la asociación intermolecular de los enlaces de hidrógeno, estos dímeros son muy estables debido a la consolidación por resonancia. Como el enlace de hidrógeno es muy fuerte, da como resultado que no aparezca la señal debida a la vibración de la tensión -OH, con el aumento de la temperatura la dimerización se ha perdido parcialmente (primero por la fusión y luego por la reactividad), siendo una posible explicación de por qué surge la banda ancha característica a 1735 cm^{-1} , que veremos a continuación.

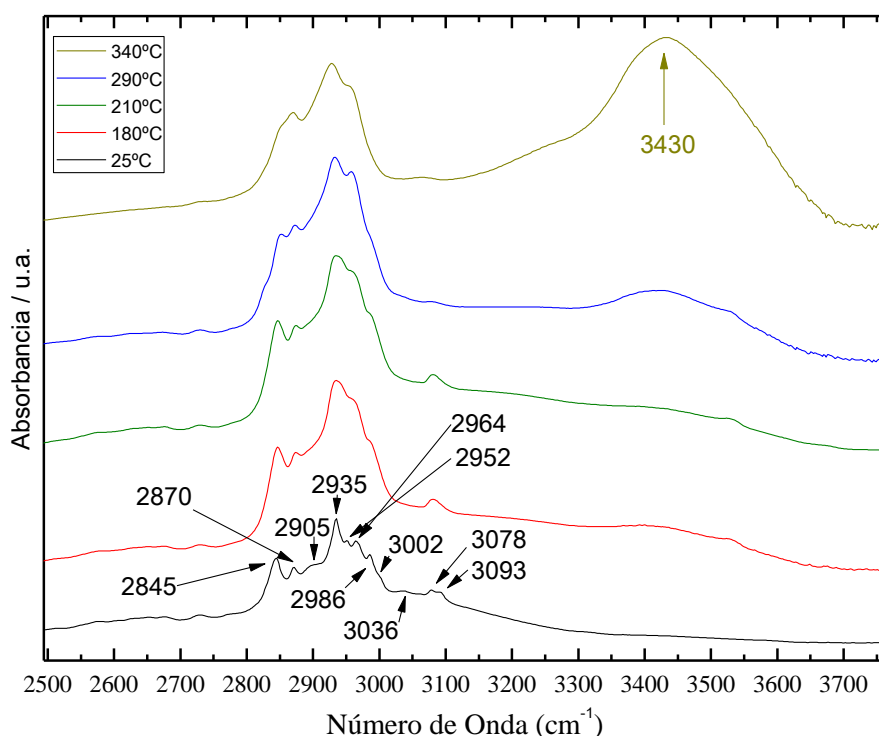


Figura 3. 20. Comparativa de los espectros infrarrojo del ácido *trans*-comúnic a temperatura ambiente pero, tras haber sido previamente sometido a diferentes temperaturas. Región 2500-3750 cm^{-1} .

Las ν_{as} (3078 cm^{-1}) y ν_{s} (2986 cm^{-1}) de los $\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{-H}$ del doble enlace exocíclico permanecen en el espectro a 180°C e incluso a 210°C (aunque la primera aumenta de anchura como se ha señalado anteriormente), pero a 290°C comienzan a debilitarse, e incluso a 340°C ya han desaparecido prácticamente. Paradójicamente a 340°C se aprecia claramente una banda muy ancha a 3430 cm^{-1} que ha surgido con la temperatura, cuando es de esperar una descarboxilación, zona de la tensión O-H, pero su intensidad anómala bien podría ser achacable a agua higroscópica de la pastilla de KBr con la que se ha realizado la medición del espectro y paralelamente a disminución de absorbancia del resto de tensiones.

Para completar la asignación de bandas de esta región se concluye con el resto de vibraciones C-H de carbonos sp^3 . Se trata de bandas anchas por englobar a varios modos de vibración a la vez, así tenemos las ν_{as} (CH_3) a 2964 cm^{-1} , las ν_{as} (CH_2) a 2952 cm^{-1} , las ν_{s} (CH_3) a 2935 cm^{-1} , las ν_{s} (CH_2) a 2905 cm^{-1} , la ν ($\text{R}_3\text{C}^5\text{H}$ puente) a 2870 cm^{-1} y la ν ($\text{R}_3\text{C}^9\text{H}$) a 2845 cm^{-1} . Con la temperatura todas ellas aumentan en anchura solapándose entre ellas aún más.

En la región de las **tensiones de los dobles enlaces** es donde nos encontramos los cambios espectrales más significativos (ver Figura 3. 21). Aquí se encuentra la frecuencia más intensa del espectro FTIR a 25°C del ácido *trans*-comúnic, perteneciente a la $\nu(\text{C}=\text{O})$ centrada en 1693 cm^{-1} , que se encuentra quizás un poco baja en frecuencia para las características de este ácido carboxílico, lo que podría confirmar que existen dímeros por enlaces de hidrógeno, dímeros en la estructura, que debilite este enlace y lo hayan hecho bajar en frecuencia (hasta 1693 cm^{-1}); dado que se trata de un sólido a temperatura ambiente, y tal como se ha remarcado con la $\nu(\text{O-H})$ anteriormente.

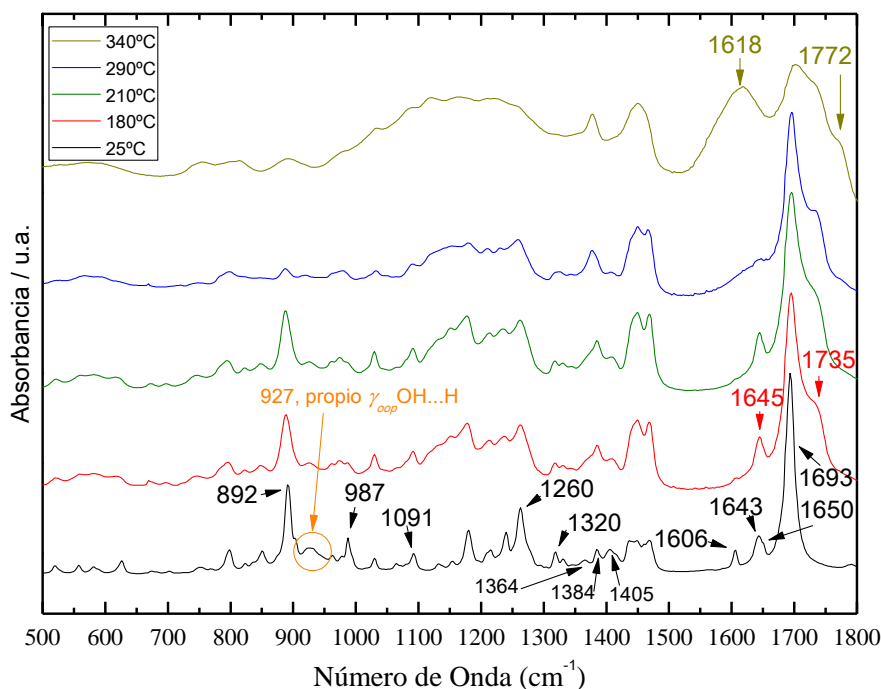


Figura 3. 21. Espectros infrarrojos del ácido *trans*-comúnic tras haber sido sometidos a diferentes temperaturas, zona espectral 500-1800 cm^{-1} .

A medida que ha tenido lugar la medida el espectro FTIR a diferentes temperaturas (a 180°C ya se aprecia), esta banda de 1693 cm^{-1} ha perdido intensidad a la par que 1735 cm^{-1} aparece un hombro bastante intenso y visible en el espectro en la zona de tensión de los C=O carboxílicos e incluso de los ésteres (pero mucho más bajo de la región donde aparecen las tensiones en las moléculas tipo lactosas ó dímeros anhídros de ácidos carboxilos). Si atendiéramos al efecto llamado “*Raman Non-Coincidence Effect*, NCE”^{4,5} de los enlaces C=O, que muestra cómo la vibración de dicho modo se separa en una componente isotrópica y otra anisotrópica, se podría llegar a dar otra explicación a la aparición del hombro de 1735 cm^{-1} , pero no en este caso, ya que estamos en espectroscopia IR y este efecto es sólo visible en Raman y, además, la ν (C=O) no es activa para el *trans*-comúnic ni siquiera en Raman (esta aseveración es extensible al resto de isómeros).

La afirmación de que no se trata de la aparición de ésteres, lactonas o anhídridos a 140°C, nos inclina a sugerir dos posibilidades (o ambas a la vez), que este hombro intenso es fruto de la pérdida de dimerización en la estructura de lo que parece ser un nuevo compuesto (una vez se ha confirmado que ha habido reacción) o la aparición de un modo asimétrico resultado de que al reaccionar la molécula inicial, existen dos ó más carboxilos en la molécula resultante.

A medida que han tenido lugar la toma de los espectros FTIR a diferentes temperaturas, la señal de 1693 cm^{-1} no ha perdido relación de intensidad con respecto a la de 1735 cm^{-1} (espectros de 210°C y 290°C). A mayor temperatura ambos pierden intensidad y se confunden en una banda de gran anchura. En el espectro de 340°C es apreciable otro pico bastante ancho, centrada a 1618 cm^{-1} y también, se aprecia la aparición de otro hombro de menor intensidad a 1772 cm^{-1} (ver Figura 3. 21), que sí pudieran ser resultado de formas anhidras carboxílicas (por aparición de bandas simétrica y antisimétricas) o incluso otras formas orgánicas como ésteres, una vez la

temperatura ha favorecido la reducción del grupo carboxílico, pero estas bandas son difíciles de interpretar con sólo estos datos.

La $\nu_{as}(\text{C}=\text{C}$ conjugado) centrada a 1606 cm^{-1} , a 180°C prácticamente ha desaparecido, aspecto que a 210°C lo ha hecho completamente. La $\nu_s(\text{C}=\text{C}$ conjugado) centrada a 1643 cm^{-1} a 25°C , parece no sufrir cambios en intensidad, pero en cambio, sí que **se desplaza a 180°C hacia mayores frecuencias ligeramente (1645 cm^{-1})**, ensanchándose y confundiéndose con $\nu(\text{C}^8=\text{C}^{17}$ exocíclico) centrado a 1650 cm^{-1} , debido quizás a que ya no se trata de un doble enlace conjugado. Este doblete de frecuencias desaparece casi completamente a 290°C , (ver Figura 3. 21).

Las **vibraciones del conjunto C-O-H** [$\delta_{i.p.}(\text{C-O-H})$ 1320 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1260 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}(\text{C-O-H})$ 1091 cm^{-1}], en IR son algo más intensas que en Raman (pero para el caso particular la señal de 1091 cm^{-1} debido a la dimerización dicarboxílica da lugar a una banda muy débil en el espectro experimental, mientras que en el teórico la da fuerte). Este conjunto de bandas, entre los espectros de 25°C y $180/210/290^\circ\text{C}$ no sufren cambios de frecuencia, aunque sí en el aspecto externo del propio pico, en especial la de 1260 cm^{-1} , que podría indicar cambio de entorno donde se aloja en la estructura el conjunto C-O-H entre el compuesto inicial y el obtenido a alta temperatura, (mostrado en la Figura 3. 21), este hecho pudiera estar en consonancia con cierta pérdida de dimerización molecular de los carboxilos o con la existencia de más de un carboxilo por molécula resultante, lo que se traduce en ensanchamiento de bandas o aparición de nuevas. En el espectro de 340°C ya no hay resquicio de las bandas del grupo $-\text{COOH}$ como tal. **Otro aspecto a destacar es la existencia de una banda gruesa a 927 cm^{-1} propio de los ácidos dicarboxílicos por sus enlaces de hidrógenos, $\gamma_{o.o.p.}\text{OH}\dots\text{H}$, que se encuentra presente a 25°C , pero conforme se aumenta la temperatura va desapareciendo, dato a favor para la pérdida de las dimerizaciones carboxílicas.**

Las señales resultado de las flexiones **en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** [$\delta_{i.p.}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico y $-\text{C}^7\text{H}_2-$) 1405 cm^{-1} , $\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado y $\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 1384 cm^{-1} y $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-)$ 1365 cm^{-1}], son bandas débiles en IR a 25°C , pero a 180°C y 210°C se aprecia como la de 1365 cm^{-1} se ha ensanchado hasta convertirse en un hombro de la banda de 1388 cm^{-1} , que parece quedar intacta con la temperatura, incluso este hombro permanece a 290°C y 340°C , esto pudiera estar en consonancia con que se perdió la conjugación y se quedó un solo doble enlace sin conjugar entre los carbonos 12 y 13. De la señal a 1405 cm^{-1} (Figura 3. 21).

De los modos de vibración resultado de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces**, destaca la $\gamma_{o.o.p.}\text{wagging}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2)$ de 892 cm^{-1} , por su alta intensidad, que hasta 290°C no sufre una disminución de intensidad significativa y, la $\gamma_{o.o.p.}\text{twisting}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2)$ de 987 cm^{-1} que a 180°C pierde intensidad notable (ver Figura 3. 21).

Sumando los resultados obtenidos con los espectros de FTIR a las conclusiones arrastradas de DSC, ATG y Raman, se puede afirmar, **que a 180°C se ha producido la polimerización del ácido *trans*-comúnico**, la cual ha llevado consigo una reacción de adición 1,2- (en los carbonos numerados como 14 y 15) al doble enlace conjugado, permaneciendo intacto el doble enlace exocíclico y el grupo carboxilo. **Más allá de 210°C comienza una “polimerización de maduración”** que se traduce, primeramente en pérdida del doble enlace exocíclico y del resto de dobles enlaces de la molécula (no se han obtenido datos para certificar si debido a isomerizaciones o ciclaciones internas), y

por encima de los 290°C, procesos de descarboxilación, deshidratación e incluso formación de anhídros y ésteres.

3.2.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N_2 vs. aire.

Aprovechando que se han realizado dos tipos de calentamientos para el ácido *trans*-comúnico, esto es, en atmósfera inerte de N_2 , con las técnicas de ATG y DSC y, al aire con la placa calefactora y el horno convencional, se ha tomado el espectro FTIR a los residuos recuperados en cada técnica y se han comparado (su espectro Raman no ha sido tomado con $\lambda=532$ nm por dar fluorescencia intensa). En la Figura 3. 22 se pueden observar los espectros dos a dos del ácido *trans*-comúnico, los primeros a la temperatura 210°C vs. 250°C y los segundos ambos a 340°C. En la comparativa de espectros a más baja temperatura, ambos son prácticamente iguales, no existiendo cambios significativos (sólo ligeras variaciones de intensidad entre ellos). Pero, a 340°C sí existen grandes cambios entre los espectro y no sólo en intensidades, sino que varía en gran medida el aspecto general del espectro calentado en atmósfera inerte de N_2 frente al calentado al aire, traducidas en que la muestra calentada al aire ha sufrido una mayor degradación que la sufrida en atmósfera inerte, por lo que se puede concluir que **la presencia de O_2 sí que afecta a la maduración del ácido *trans*-comúnico** (apreciar el residuo recuperado a 250°C en ausencia de N_2 en la Figura 3. 23), reflejado en una aceleración de pérdida de grupo carboxílico principalmente.

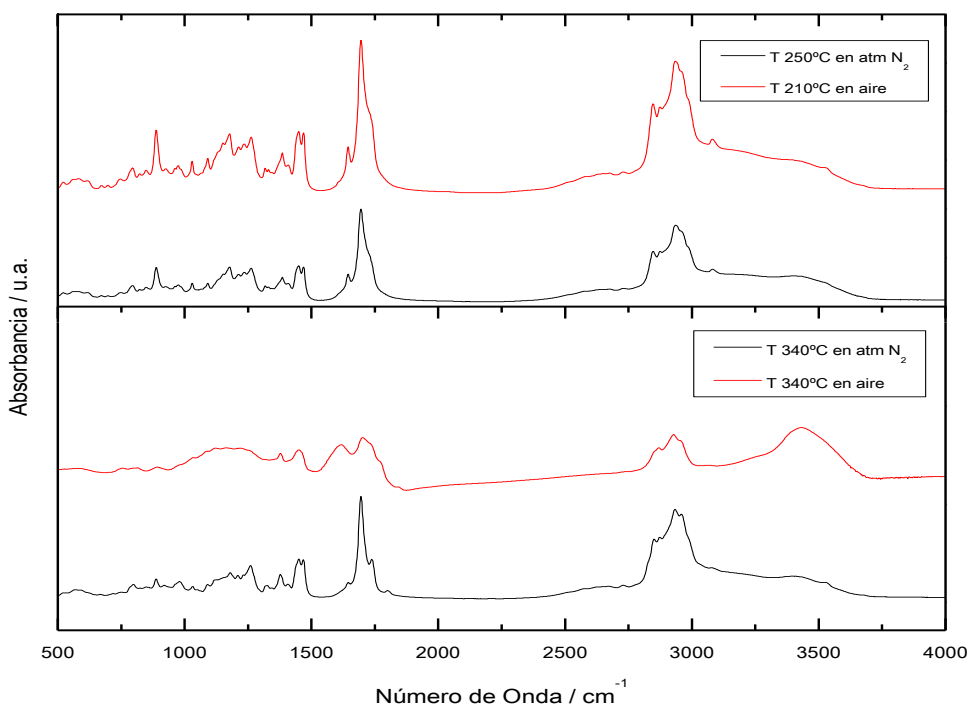


Figura 3. 22. Espectros infrarrojos de ácido *trans*-comúnico tras calentamiento a las temperaturas indicadas, pero en diferentes condiciones ambientales, unos en atmósfera de N_2 y otros al aire (O_2).



Figura 3. 23. Residuo recuperado de ácido *trans*-comúnico calentado en atmósfera inerte de N_2 tras hacer el DSC, en la cápsula de la izquierda se aprecia ligeramente el color amarillento/miel que tiene el escaso residuo recuperado.

3.2.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.

Se ha sometido al ácido *trans*-comúnico a ciclos de luz UV dentro de una cámara de envejecimiento acelerado, para simular de una manera realista, los efectos fotoquímicos de la luz solar sobre nuestro diterpeno. Estos efectos se han seguido por espectroscopia infrarroja de ATR cada varios días, tomando espectros de 60 segundos en cada medida. El horno de UV y el FTIR-ATR (relatados en el capítulo de Técnicas experimentales) estaban en el mismo laboratorio (Facultad de Bellas Artes de la Universidad Complutense de Madrid), por lo que por comodidad y evitar desplazamientos de la muestra se realizaban las medidas en el mismo recinto. Sólo la medida final a los 117 días, se realizó en pastilla de KBr en el equipo Nicolet Magna IR-750, para la obtención de una mayor resolución. Sin duda, la resolución así como la absorbancia son mucho mayor en este último tipo de medida, aunque la técnica ATR tiene como ventaja que requiere de muestras ínfimas para obtener señal y no precisa de empastillado de la sustancia objeto de estudio. En la Figura 3. 24 se muestra una foto del aspecto que toma el ácido *trans*-comúnico tras 117 días de envejecimiento en horno UV.



Figura 3. 24. Aspecto amarillento que toma el ácido *trans*-comúnico, tras someterse a envejecimiento UV 117 días. Su aspecto y color no llega al color miel que se obtiene a 180°C.

Los resultados espectrales obtenidos en esos experimentos (Figura 3. 25) son parecidos a los cosechados en los primeros estadios de los alcanzados con alta

temperatura, o al menos siguen la misma tendencia, esto es, las frecuencias que desaparecen a 180°C, con la radiación luz UV, comienzan a atenuarse. Si bien es verdad, que existe un ensanchamiento de las bandas mucho mayor, debido a la luz UV, que el que se obtiene con la temperatura, y al analizar más en detalle pudieran sacarse otras conclusiones.

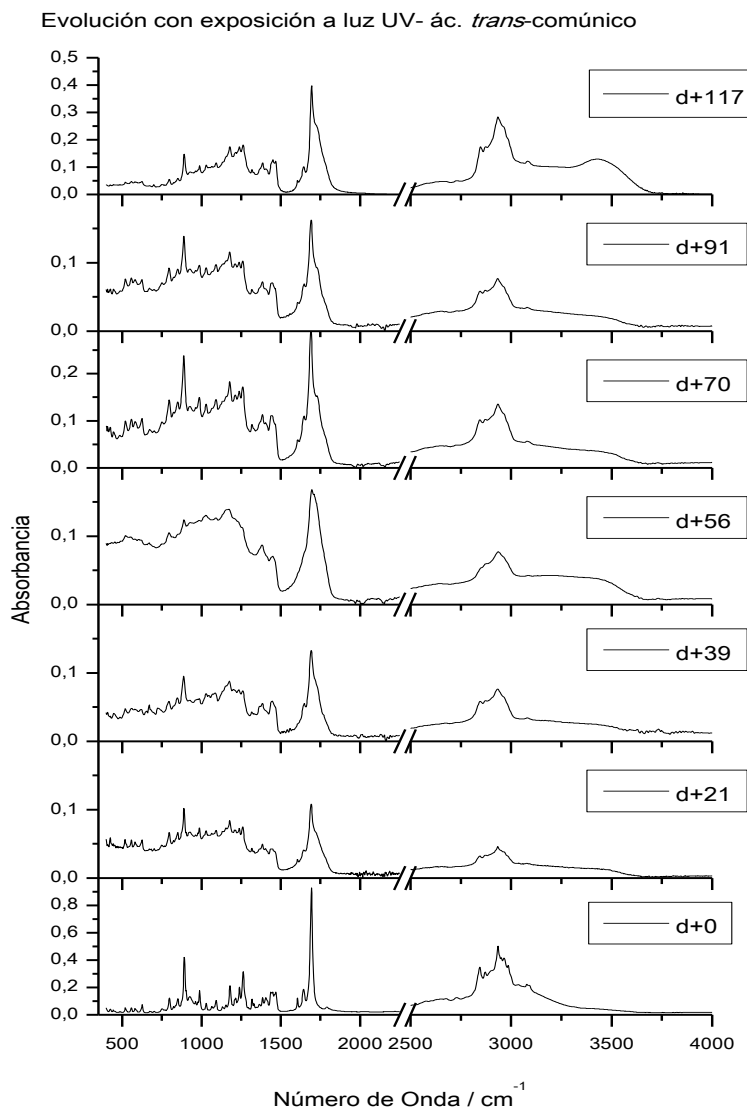


Figura 3. 25. Espectros infrarrojos del ácido *trans*-comúnico sometidos a envejecimiento con luz UV durante varios días (d= día cero)

Como se puede observar más en detalle en la Figura 3. 26, todas las señales de **las vibraciones C-H** parecen ensancharse y suavizarse. La ν_{as} ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) de la tensión C-H anti-simétrica de los dobles enlaces conjugados (3093 cm^{-1}), parece suavizarse pero no desaparecer del todo oculta por el ensanchamiento de bandas (Figura 3. 26). La ν_s ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) de 3002 cm^{-1} , dada su baja intensidad y el ensanchamiento de bandas no es muy evaluable. Pero, la ν ($-C^{12}H=C^{13}R-$) de 3036 cm^{-1} , sí parece que se ve afectada en intensidad, por lo que podríamos estar en el caso de que la reactividad del doble enlace conjugado **se estuviera produciendo en disposición de adicción 1,4-, en vez de en 1,2- como parecen indicar los experimentos con la temperatura, aunque tampoco es descartable que se produzcan ambos procesos a la vez**. La banda ancha de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ que nace tras envejecimiento de 117 días

puede ser debida al agua higroscópica de la pastilla de KBr con la que se realiza el espectro final, pues es extraño que ya aún no apareciera a los 91 días de experimento.

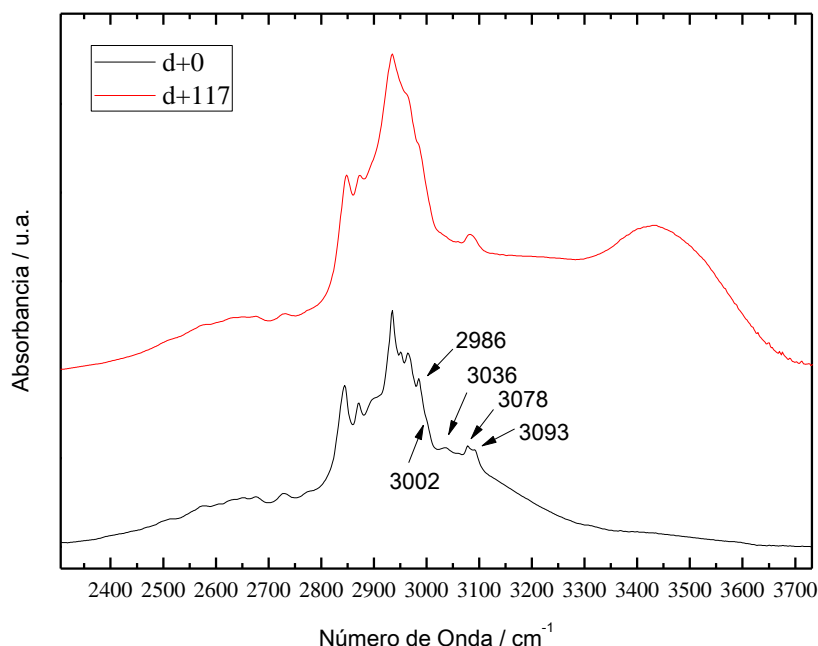


Figura 3. 26. Zona espectral infrarroja de 2300-3700 cm^{-1} , del ácido *trans*-comúnico antes y tras someterse a envejecimiento de UV 117 días.

Las **tensiones de los dobles enlaces** (mostrado más en detalle en Figura 3. 27) ν_s y $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$, $\nu(\text{C}=\text{C}$ exocíclico) y $\nu(\text{C}=\text{O})$, se atenúan en intensidad, pero en ningún momento desaparecen. A grandes rasgos lo más destacable es la aparición de un hombro muy ancho en la banda de $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1693 cm^{-1} , pero que en estos experimentos está centrado a 1728 cm^{-1} , es decir, más bajo en frecuencia que el hombro similar que aparece con la temperatura, que lo hacía a 1735 cm^{-1} . La aparición de esta nueva señal como hombro intenso, puede llevar a enmascarar la frecuencia exacta a la que se encuentra, y que en realidad indique que la diferencia real no sea tan grande como 7 cm^{-1} y sea menor, por lo que no le daremos mucha importancia a tal diferencia.

En cuanto a las **frecuencias relacionadas con el conjunto -C-O-H**, es reseñable destacar que los tres modos [$\delta_{i.p.}(\text{C-O-H})$ 1320 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1260 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}(\text{C-O-H})$ 1091 cm^{-1}], bajan ligeramente de intensidad a los 117 días de exposición (Figura 3. 27), pero siguen estando presentes. **Otro aspecto a destacar es la existencia de una banda gruesa a 927 cm^{-1} propio de las flexiones de los ácidos dicarboxílicos por sus enlaces de hidrógenos, $\gamma_{o.o.p.}\text{OH}\dots\text{H}$, que se encuentra presente a 25°C , pero conforme se aumenta los días de exposición va desapareciendo, dato a favor para la pérdida de las dimerizaciones carboxílicas.**

Las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** [$\delta_{i.p.}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico y $-\text{C}^7\text{H}_2-)$ 1405 cm^{-1} , $\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado y $\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 1384 cm^{-1} y $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-)$ 1365 cm^{-1}], son las frecuencias que en conjunto parecen sufrir mayores cambios, pareciéndose el aspecto tras los 117 días de exposición a la forma espectral tras sometimiento a $175\text{-}180^\circ\text{C}$. Destaca principalmente en esta región, la convergencia que se produce entre la $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-)$ a 1365 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} asignada a $\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado *scissoring*) y ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) conjuntamente, que prácticamente se solapan en una, pudiendo ser debido a la aparición

de nuevas flexiones fuera del plano C-H, fruto de las adicciones 1,4- a los enlaces conjugados, señaladas anteriormente y que no tenían lugar con los experimentos a alta temperatura.

De los modos de vibración resultado de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces**, la $\gamma_{o.o.p. wagging}$ ($R_2C=CH_2$) de 892 cm^{-1} , por su alta intensidad, que no sufre desplazamiento, aunque sí una ligera disminución de intensidad, pero esta puede ser debida a la subida en general de la línea base por la presencia de agua en la pastilla de KBr, hecho que puede confirmarse con las señales muy anchas presente en $3400\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ en el espectro de d+117 (Figura 3. 27).

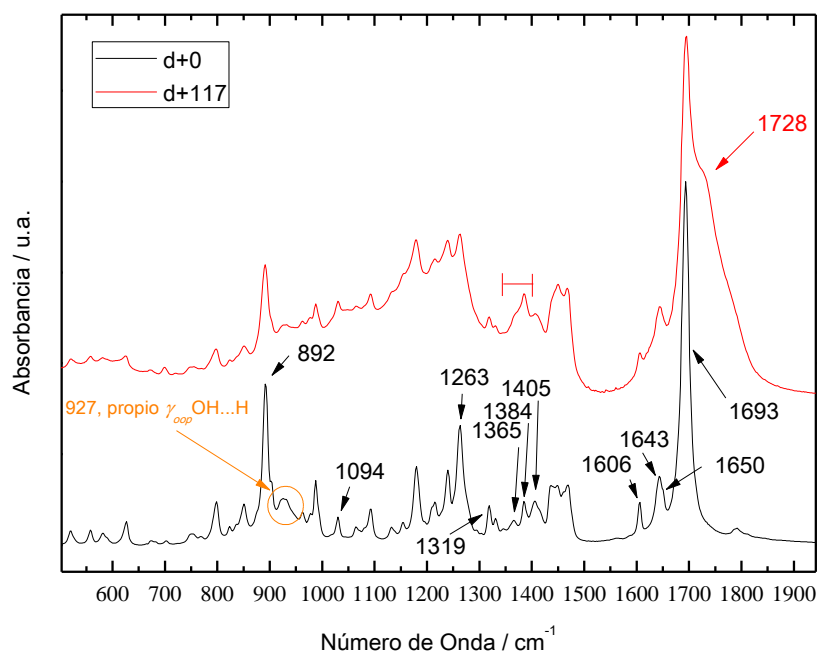


Figura 3. 27. Zona espectral infrarroja de $500\text{-}1950\text{ cm}^{-1}$, del ácido *trans*-comúnico antes y tras someterse a envejecimiento de UV durante 117 días.

En conclusión, en los experimentos de radiación UV, podemos **estar ante la competencia de dos procesos**, es decir, se puede estar dando **por un lado adicción 1,2- a los dobles enlaces conjugados (adicción preferente en los ácidos *trans*-comúnico) y por otro lado adicción 1,4-**, pero no tenemos los datos suficientes para concluir si se trata esta última posibilidad de dimerizaciones o de polimerizaciones. Una vez más descartamos la no formación de ésteres para justificar la aparición de la banda de 1728 cm^{-1} , pues no hay presencia de alcoholes, por lo que se justificará por la pérdida de dimerización carboxílica junto a la aparición de un modo asimétrico de la tensión $C=O$.

3.2.8. Estudio Raman con la Presión.

Los experimentos realizados con el ácido *trans*-comúnico, bajo presión han consistido en alojar la muestra en una celda de zafiro SAC, dentro de un *gasket* de oro, junto con unos granos de diamante y de rubí como detectores de presión, aunque en estos experimentos Raman ($\lambda=532\text{ nm}$), sólo se ha utilizado la señal del diamante para la medida cuantitativa de ésta. No se ha utilizado medio hidrostático externo, siendo la propia muestra el medio transmisor de la presión. La presión máxima que se ha alcanzado en el interior de la celda, para esta batería de experimentos, ha sido de $8,7\text{ GPa}$ (mostrado en Figura 3. 28).

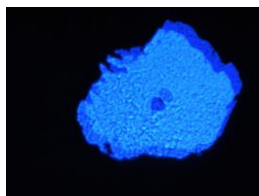


Figura 3. 28. Detalle del interior de la celda con la muestra de ácido *trans*-comúnico y un grano de diamante como sensor de presión, a 8,7 GPa, en la que se puede observar como el habitáculo va perdiendo su forma redondeada a medida que aumenta la presión.

El espectro Raman del ácido *trans*-comúnico, en la región de las tensiones C-H, sólo ha podido ser medido hasta 0,4 GPa, ya que la creciente cola de fluorescencia de las gemas utilizadas en las celdas SAC, no permiten hacer un seguimiento preciso más allá de esta presión, confundiendo la señal Raman para esta región con la cola de fluorescencia de los zafiros utilizados. Como se puede apreciar en los mismos espectros a 0,1 MPa y 0,4 GPa (ver Figura 3. 29), no existen cambios apreciables en las bandas, más allá del mero desplazamiento de las frecuencias en un orden de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ propio del efecto de la compresión de los enlaces con la presión sobre la muestra. Si acaso, variaciones en la intensidad de los modos relacionados con las tensiones de los $\text{-CH}_2\text{-}$ y -CH_3 en la región zona de $2900\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, difíciles de asignar y quizás fruto de empaquetamientos y cambios tridimensionales en el seno de las propias moléculas.

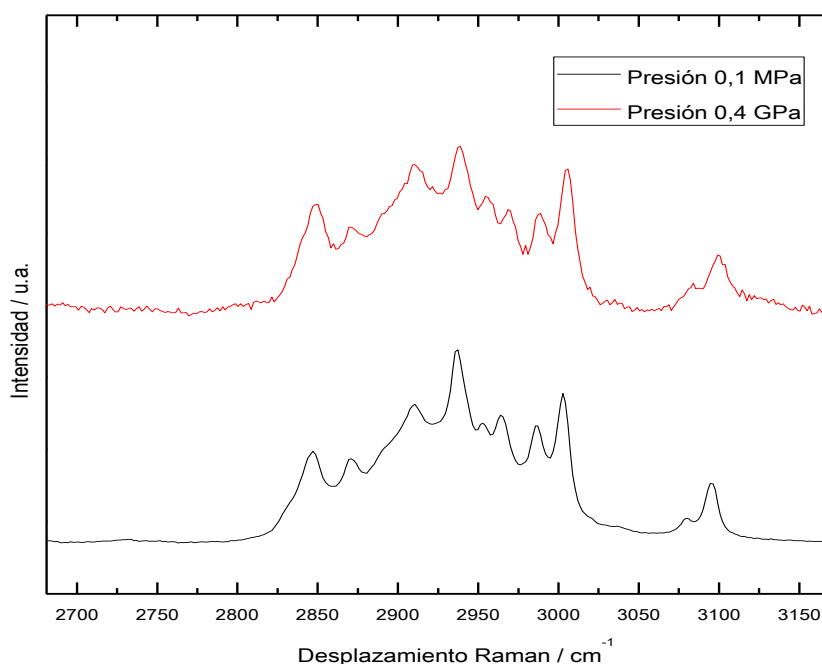


Figura 3. 29. Espectros Raman del ácido *trans*-comúnico a presión atmosférica y 0,4 GPa, región $2625\text{-}3175\text{ cm}^{-1}$. Sólo se aprecian ligeros cambios alrededor de $2900\text{-}2980\text{ cm}^{-1}$, de los modos relacionados con las tensiones de los $\text{-CH}_2\text{-}$ y -CH_3 .

En la zona de los desplazamientos Raman más bajos [$500\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 3. 30], tampoco se aprecia ningún cambio reseñable de los modos activos. Sólo ensanchamiento de las bandas con la presión y un desplazamiento hacia mayores frecuencias de los desplazamientos Raman como es de esperar. Únicamente, como cambio apreciable, cabe reseñar que a partir de 3,3 GPa, los modos $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ y $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ de los dobles enlaces conjugados, centradas a presión atmosférica en 1643 cm^{-1} y 1605

cm^{-1} respectivamente, quedan solapadas en una única banda de aspecto muy ancho. Del resto de modos vibracionales de las flexiones C-H, ningún cambio sustancial es apreciable con la presión, debido en gran parte al aumento de la fluorescencia de los espectros y de la relación señal/ruido que lleva inherente este hecho.

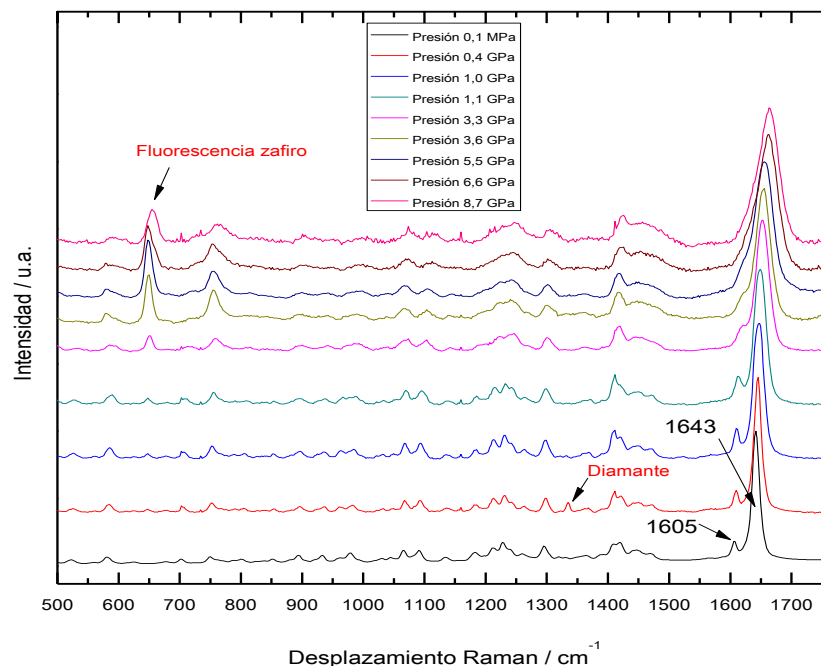


Figura 3. 30. Espectros Raman del ácido *trans*-comúnic a presión atmosférica y a diferentes presiones, región 500-1800 cm^{-1} .

Por tanto, **no aparece ninguna evidencia de que con la presión esté teniendo lugar ningún tipo de reacción molecular del ácido *trans*-comúnic**, mientras este está sometido a presión, **simplemente algún cambio de fase**, traducido en el desplazamiento de bandas y ensanchamiento de éstas.

Antes de proceder a la apertura de la celda, se intentó medir el espectro IR de la muestra alojada en el compartimiento del *gasket* sometida a presión, aprovechando la infraestructura del proyecto MALTA-Consolider y su sistema de espectroscopia FTIR diseñado para Alta Presión, pero debido al pequeño tamaño de orificio que quedó finalmente y a la pequeña ventana espectral que permite la celda SAC, los resultados fueron infructuosos, por lo que no los mostramos en la presente memoria, ya que no se pueden sacar conclusiones de ellos.

3.2.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.

Tras mantener la muestra de ácido *trans*-comúnic bajo presión a 8,0 GPa durante 109 días (presión a la que se estabilizó y mantuvo la celda tras este largo periodo de reposo), la celda fue abierta y se tomó el espectro de **FTIR por reflexión directamente sobre la muestra** que se quedó pegada sobre una de las caras de un zafiro de la celda. Estos experimentos se hicieron sin empastillar en KBr, debido a la ínfima cantidad de muestra utilizada para estos experimentos y menos aún a la menor cantidad de muestra recuperada tras la apertura.

En la zona de las tensiones de los C-H (región de $2800\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 3. 31), los aspectos más destacables aparecen en la zona $2900\text{--}2980\text{ cm}^{-1}$ de las tensiones de los $\text{--CH}_2\text{--}$ y --CH_3 centradas, como ya se apreció en los espectros Raman de la muestra alojada dentro de la celda a alta presión, sólo que en el espectro FTIR se distingue un amplio ensanchamiento de las señales de esta zona y un desplazamiento de las mismas hacia mayores frecuencias. Destaca el nuevo máximo de esta región del residuo recuperado a 2987 cm^{-1} , que coincide con el pico que a presión atmosférica ν_s ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) aparece a 2986 cm^{-1} .

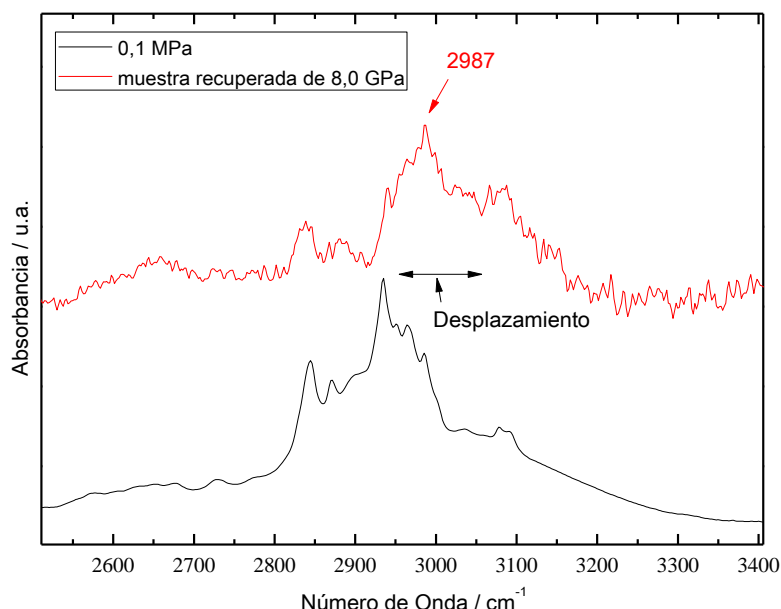


Figura 3. 31. Espectros FTIR del ácido *trans*-comúnic ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 8,0 GPa durante 109 días. Región $2500\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$.

Del resto del espectro (ver Figura 3. 32), a excepción del ensanchamiento de señales y ligero desplazamiento de las bandas hacia mayores frecuencias (del orden de $2\text{--}3\text{ cm}^{-1}$), no existen grandes diferencias entre el espectro FTIR a presión atmosférica sin tratamiento y el espectro de la muestra tratada a 8,0 GPa y posterior liberación de esta. Sí existen grandes diferencias en la zona de las flexiones de los grupos $\text{--CH}_2\text{--}$ y --CH_3 , tanto dentro del plano ($925\text{--}980\text{ cm}^{-1}$) como fuera del plano ($1440\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$), que consisten principalmente en ensanchamiento de picos y aumento de la intensidad de ciertos modos, de difícil asignación, debido a la gran variedad de estructuras tridimensionales en las que se presentan los grupos $\text{--CH}_2\text{--}$ y --CH_3 , en la molécula de ácido *trans*-comúnic. En la zona de $950\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ (marcada con * en la Figura 3. 32), la banda ancha es debido a la señal del zafiro sobre la que se realizó el espectro.

Por tanto, tampoco aparece ninguna evidencia de que, una vez el ácido *trans*-comúnic ha sido liberado de la presión, haya tenido lugar ningún tipo de reacción molecular, si acaso aventurarnos a pensar en cambios de fase que lleven implícito cambios en los empaquetamientos de la molécula respecto a como estaba inicialmente.

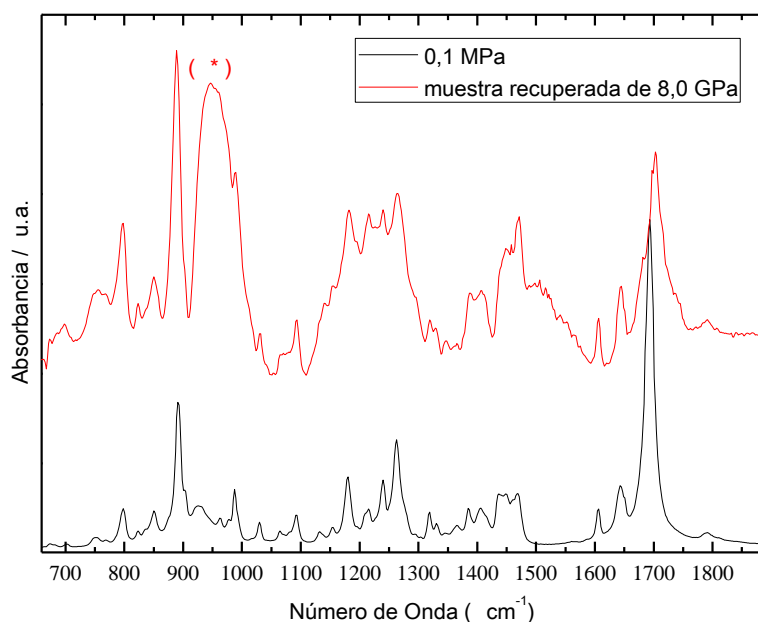


Figura 3. 32. Espectros FTIR del ácido *trans*-comúnic ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 8,0 GPa durante 109 días. Región 650-1900 cm^{-1} . [(*) zafiro].

3.3. Experimentos con el ácido *cis*-comúnic.

Los mismos pasos que se han realizado experimentalmente con el ácido *trans*-comúnic, se han llevado a cabo con el ácido *cis*-comúnic, para poder con ello establecer las posibles diferencias en los efectos (bajo condiciones extremas) que producen en su reactividad, el tener la disposición isomérica de los dobles enlaces conjugados en su cadena lateral, en una disposición u otra.

El ácido *cis*-comúnic presenta en condiciones normales un aspecto de sólido blanquecino de pequeñas escamas muy pulverulentas, dando la sensación de ser higroscópico al tacto, muy parecido al aspecto del anhídrido succínico, por ejemplo.

3.3.1. Experimentos de DSC.

Previamente a afrontar los estudios espectroscópicos en condiciones extremas del ácido *cis*-comúnic, se ha llevado a cabo un análisis térmico del compuesto puro, para tener una referencia térmica sobre qué nos podemos encontrar antes y después de su fusión, transiciones vítreas o posible comportamiento, siguiendo sus variaciones de flujo de calor (*Heat Flow*).

Este análisis térmico ha consistido en una calorimetría diferencial de barrido (DSC), entre 10°C y 350 °C, con un primer calentamiento (*1st Heat Flow*) que ha llegado hasta los 150°C (sólo se realizó hasta esta temperatura por no dar evidencias la muestra de un punto de fusión claro). Posteriormente, un enfriamiento hasta los 10°C de nuevo (*1st Cooling*) y un segundo calentamiento hasta los 350°C para poder comparar el comportamiento inicial, confiando que durante el primer calentamiento el ácido *cis*-comúnic haya podido reaccionar de manera irreversible. En la Figura 3. 33 se muestra el resultado de este procedimiento, donde se puede valorar como hasta los 60-80°C no hay evidencias nítidas de la existencia de un punto endotérmico en el flujo de calor (que pueda asignarse al punto de fusión de la muestra), pero sí la existencia de un descenso

paulatino y poco pronunciado del flujo de calor durante el primer calentamiento, que pudiera ser debido a una transición vítrea (T_g) por tratarse de un cambio de pendiente de manera escalonada en vez de dar lugar a un pico claro (aspecto que diferencia tránsitos de primer y segundo orden), o debido a una mezcla de ambos procesos (T_g junto a T_f) e incluso una pérdida de agua paulatina, hechos que a los que se intentará dar sentido con el resto de experimentos. Pasados los 60-80°C se aprecia como comienza un flujo de calor exotérmico que sigue estando presente a los 150°C, este flujo exotérmico, durante el segundo calentamiento, continúa a la temperatura donde se interrumpió en el primero (esto se confirmará cuando veamos el ATG).

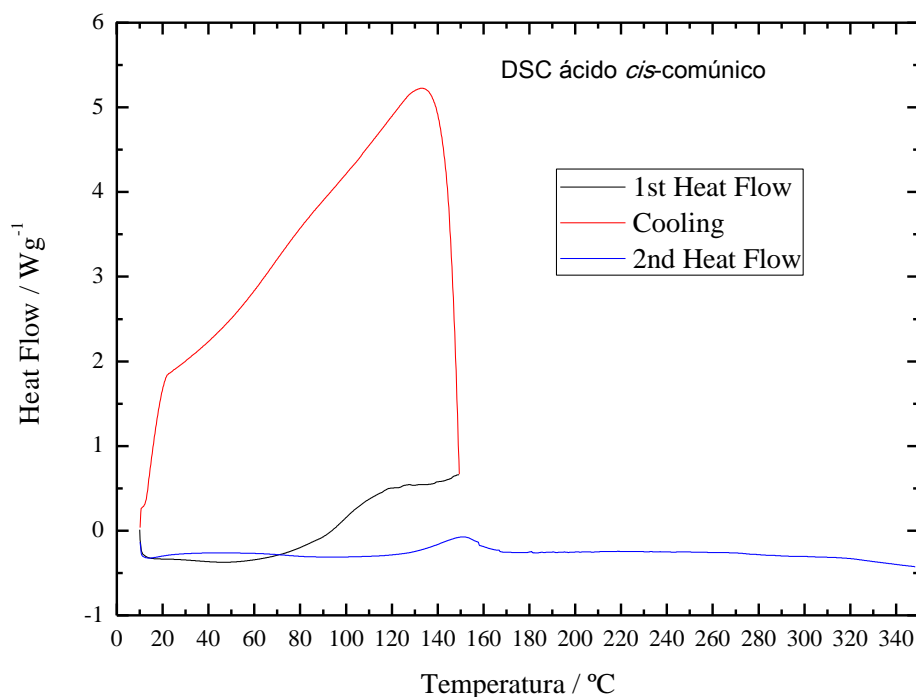


Figura 3. 33. DSC del ácido *cis*-comúnico entre 10°C y 350 °C, con un primer calentamiento (1st Heat Flow) entre 10°C y 150°C, un enfriamiento (Cooling) y un segundo calentamiento (2nd Heat Flow) hasta los 350°C.

En la Figura 3. 34 se distingue con más detalle la zona de 10°C a 180°C, donde se aprecia que hasta los 47°C aproximadamente se produce paulatinamente una posible transición vítrea que puede llegar a enmascarar la temperatura de fusión del ácido *cis*-comúnico, (no se encuentra tabulada en la literatura¹ por ser un compuesto tan inestable en su forma ácida, pero sí se encuentra su forma esterificada *cis*-comunato de metilo, T_f =42-43°C). A partir de los 60-80°C hay un cambio de pendiente, debido al comienzo de un proceso exotérmico que pudiera deberse a una reacción de dimerización o de polimerización con un máximo en torno a 125°C, que durante el segundo calentamiento, vuelve a ponerse en proceso hasta los 150-155°C. Más allá de los procesos exotérmicos existen dos cambios pequeños pero bruscos de pendiente de naturaleza endotérmica, a 158°C y a 167°C. Las posibles deducciones más en profundidad, debidas a las peculiaridades de los resultados que arroja la calorimetría, las pospondremos hasta analizar el ATG y si hiciera falta el resto de experimentos.

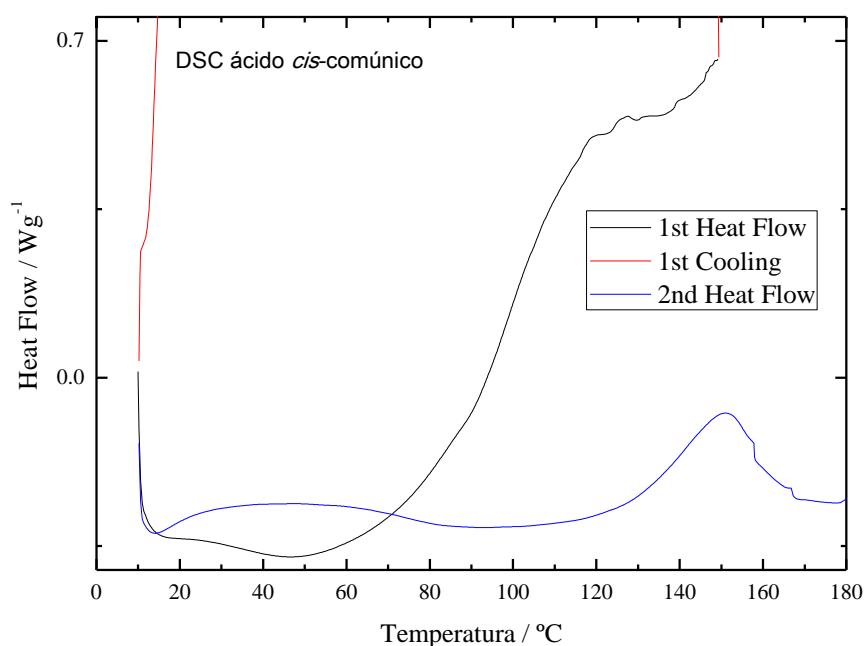


Figura 3. 34. Zona ampliada del DSC del ácido *cis*-comúnico, de la Figura 3. 33 entre 10°C y 180°C.

3.3.2. Experimentos de ATG.

Se ha realizado el análisis termogravimétrico del ácido *cis*-comúnico entre 40-340°C, en atmósfera inerte, para poder seguir las posibles pérdidas de masa que tienen lugar durante el calentamiento del ácido *cis*-comúnico, con una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min. Paralelamente, se ha realizado un DSC, pero con menor sensibilidad que el mostrado en el punto anterior, que nos sirve de ayuda a la hora de comparar a qué temperaturas acontecen cambios de pendientes con la temperatura (ver Figura 3. 35).

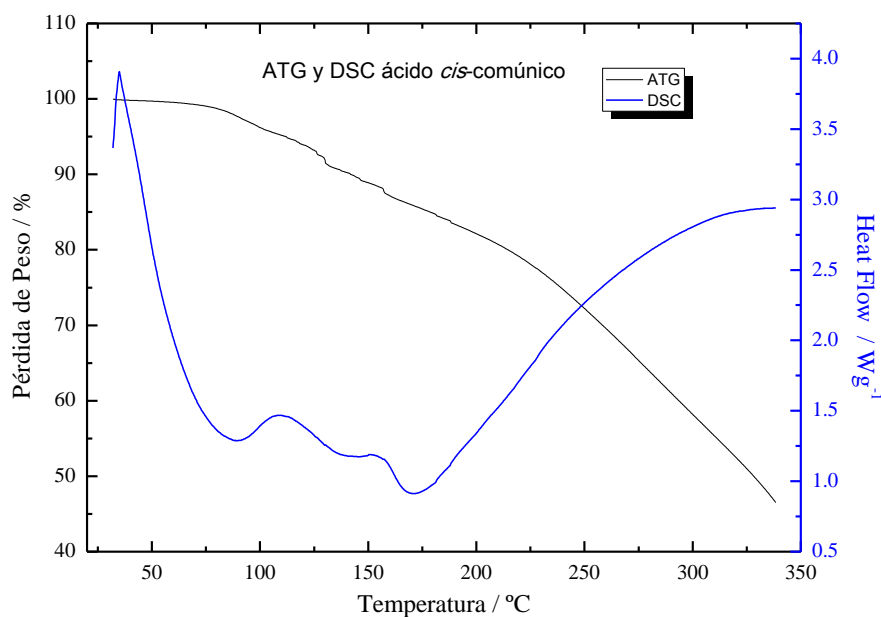


Figura 3. 35. ATG del ácido *cis*-comúnico entre 40°C y 340 °C, junto con su DSC (1st Heat Flow).

Complementando e interpretando los datos entre los dos DSC (el de mayor resolución y el de baja) y que han tenido lugar entre diferentes temperaturas, concluimos que, la zona de temperaturas que en el punto anterior hemos asignado como la transición vítrea, no se aprecia nítidamente en este DSC debido a que el aparato se encuentra en búsqueda del régimen estacionario, aunque sí desprende su análisis un mínimo a **88°C (temperatura que se considerará como la del punto de fusión)**. Existen un flujo exotérmico **entre 90°C y 150 °C aproximadamente, lo que puede sugerir la posible polimerización** del terpeno. **A 158°C tiene lugar la transición vítrea del polímero formado** (por analogía al resultado obtenido con el ácido *trans*-comúnico). A 167°C aparece también un mínimo (proceso endotérmico) en la gráfica del DSC, al que intentaremos dar explicación más adelante. Más allá de los 175°C el proceso exotérmico es continuado, fruto quizás de una continua descarboxilación, deshidratación,...etc., del policomúnico formado.

Centrándonos en el ATG, decir que la molécula objeto de estudio tiene un peso molecular de 302. Aproximadamente a 110-112°C, ha perdido el 6% en peso, este tanto por ciento encaja con la pérdida de una molécula de H₂O, esto podría hacer sospechar que la molécula en vez de estar dimerizada, al igual que parece suceder al ácido *trans*-comúnico, tuviera agua en su seno enlazando moléculas del isómero *cis*-, a través de enlaces de hidrógeno en condiciones normales, y conforme ha ido aumentando la temperatura, ésta se ha ido perdiendo. Reseñar que a 152°C ha perdido más del 11% en peso. A 340°C ha perdido más del 50% del peso inicial de la molécula, por la más que probablemente descarboxilación molecular con la temperatura.

3.3.3. Cálculos DFT.

Se ha aplicado el cálculo DFT al del ácido *cis*-comúnico siguiendo la misma filosofía que para su isómero *trans*. Los resultados computacionales dan lugar a los 150 modos vibracionales que son de esperar en una molécula de 52 átomos (20 C, 2 O y 30 H), para una molécula de grupo espacial C₁. Nos fijaremos en una serie de modos vibracionales relacionados con los grupos funcionales que poseen nuestros diterpenos en su estructura, esto es, aquellos que conciernen a las vibraciones de los dobles enlaces presentes en la molécula y al conjunto carboxílico, las tensiones y las flexiones de los hidrógenos relacionados con éstos.

En la Figura 3. 36 se muestra el detalle de la disposición espacial calculada, así como la molécula dibujada en el plano con su numeración estándar. Basándonos en el trabajo de Scout *et al.* (1996),² dada la complejidad y el tamaño de las moléculas labdánicas, aplicaremos un factor de escala (f. e.) de 0.9614, que se usará para ajustar mejor la predicción de las frecuencias a los valores experimentales.

En las tablas siguientes se muestran las frecuencias [Nota: todas las frecuencias de estas tablas se expresan en cm⁻¹] a las que aparecen las señales junto a su intensidad en lo espectros teóricos y en los experimentales obtenidos *ex profeso* para este trabajo experimental (no se encuentran en la literatura¹ dichos espectros del compuesto puro, si caso algunas bandas nombradas en artículos referenciados en este trabajo). Para la asignación de las frecuencias experimentales, se ha seguido el mismo procedimiento que para la asignación del isómero *trans*-.

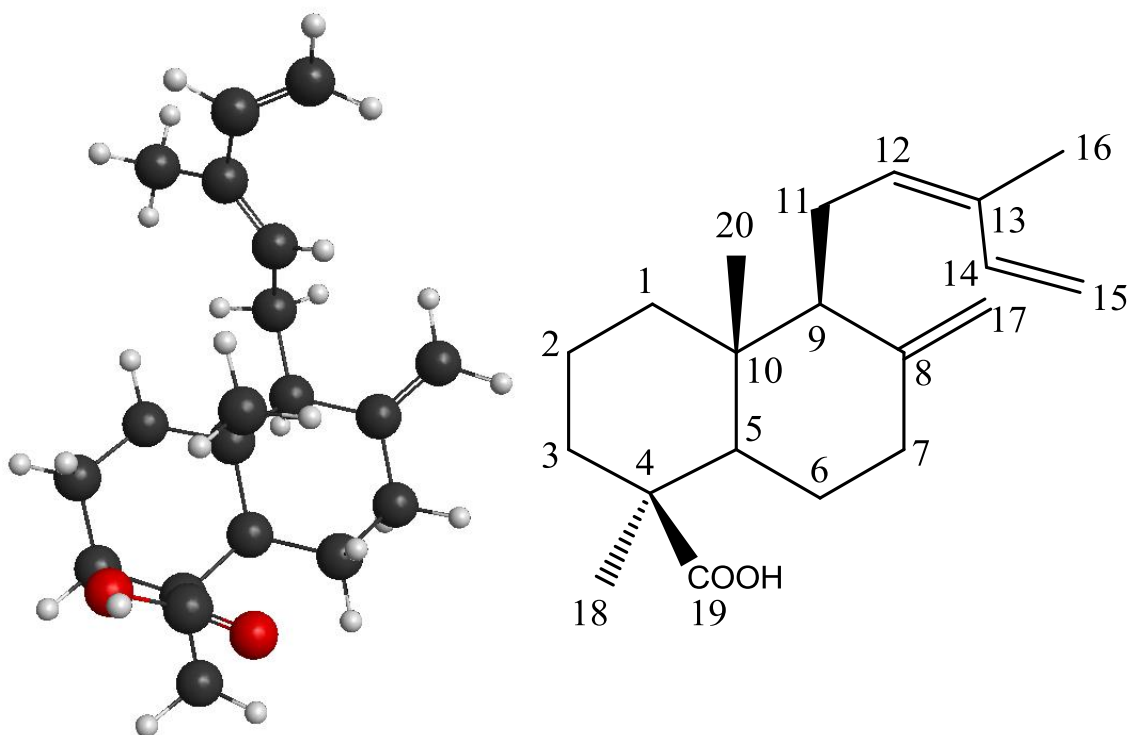


Figura 3. 36. Disposición espacial de la molécula de ácido *cis*-comúnico obtenido por DFT y sobre el plano con su numeración estándar.

Las **bandas relacionadas con las tensiones C-H** unidas directamente a **dobles enlaces** son las que aparecen en la Tabla 3. 6 y

Figura 3. 37.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\nu(\text{O-H})$	3690	3547	s	3400 m muy ancha w	s	-
$\nu_{\text{as}}(\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2 \text{ conj.})$	3233	3108	m	3091 vw sh	s	3091 vw sh
$\nu_{\text{as}}(\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2 \text{ exoc.})$	3229	3104	m	3081 w	s	3081 w sh
$\nu(\text{-C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R-})$	3169	3046	w	3039 vw	w	3039 vw
$\nu_{\text{s}}(\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2 \text{ exoc.})$	3140	3018	m	solapada	s	solapada
$\nu_{\text{s}}(\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2 \text{ conj.})$	3138	3017	w	2987 ¿oculta?	s	2988 s

Tabla 3. 6. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las tensiones O-H y C-H unidas directamente a **dobles enlaces** en la molécula de ácido *cis*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.; Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

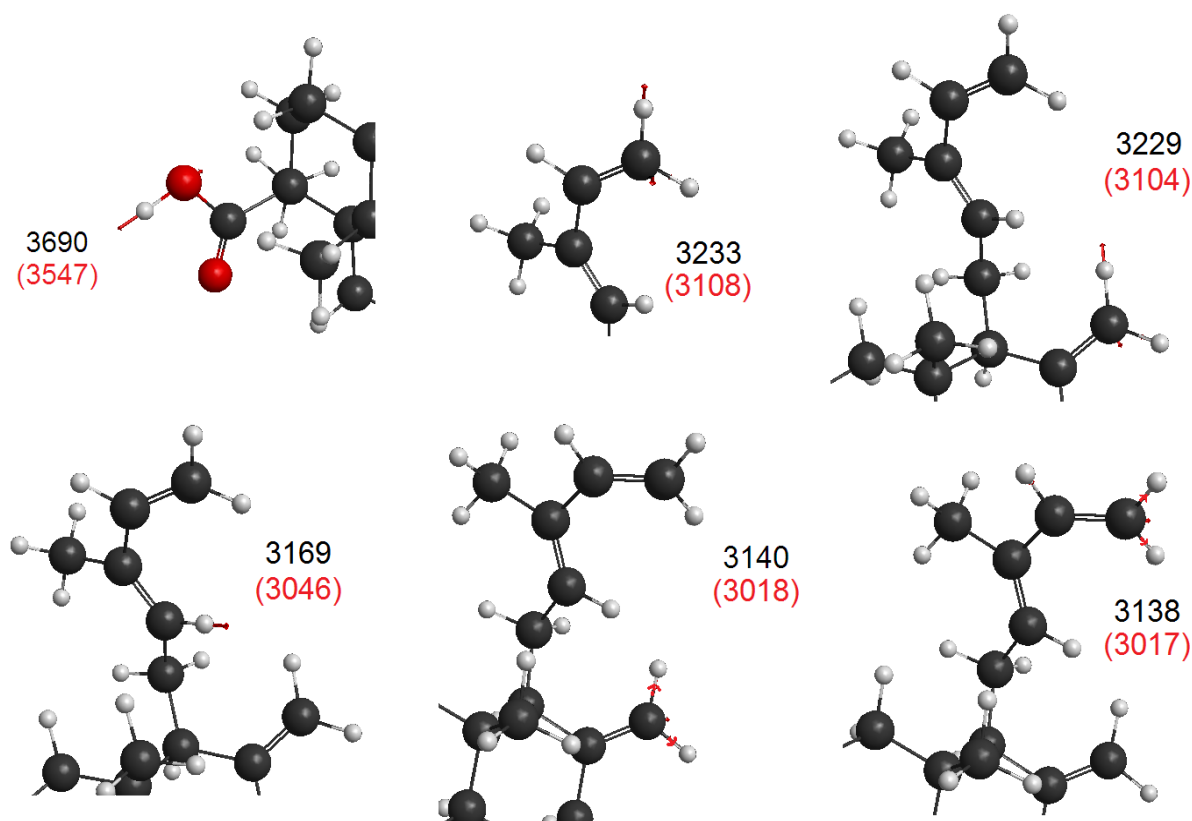


Figura 3. 37. Modos de vibración relacionados con las tensiones O-H y C-H unidas directamente a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnic, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2

Así, las bandas **de tensión relacionadas con los dobles enlaces** presentes en la molécula aparecen en la Tabla 3. 7 y Figura 3. 38. Existen dos peculiaridades, en el espectro experimental FTIR aparece una señal a 1722 cm^{-1} , como hombro intenso, que no aparece como modo de vibración normal en DFT y, la otra en el espectro experimental de Raman otra banda a 1665 cm^{-1} , que le sucede lo mismo, aparece como hombro intenso, aspectos a los que se intentará dar explicación junto con el proceso endotérmico en DSC que se observaba a 167°C .

Destacar que para este isómero *cis*- (al contrario de lo que ocurre con el *trans*-según DFT) la ν_{as} (C=C conjugados) sí está a mayor frecuencia que la ν_s (C=C conjugados).

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta?$				1722 sh		
ν (C=O)	1809	1739	vs	1693 vvs	vw	-
$\delta?$						1665 sh
ν (R ₂ C ⁸ =C ¹⁷ ex.)	1712	1646	m	1650 sh	m	-
ν_{as} (C=C conjugados)	1707	1641	w	1645 m sh	m	1645 vs
ν_s (C=C conjugados)	1680	1615	m	1593 vw	vs	1593 vw sh

Tabla 3. 7. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las tensiones C=C, exocíclico y conjugados, y tensión C=O en la molécula de ácido *cis*-comúnico, junto con las dos bandas que aparecen en los espectros experimentales, una en FTIR y otra en Raman, que no aparecen en DFT. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm⁻¹)

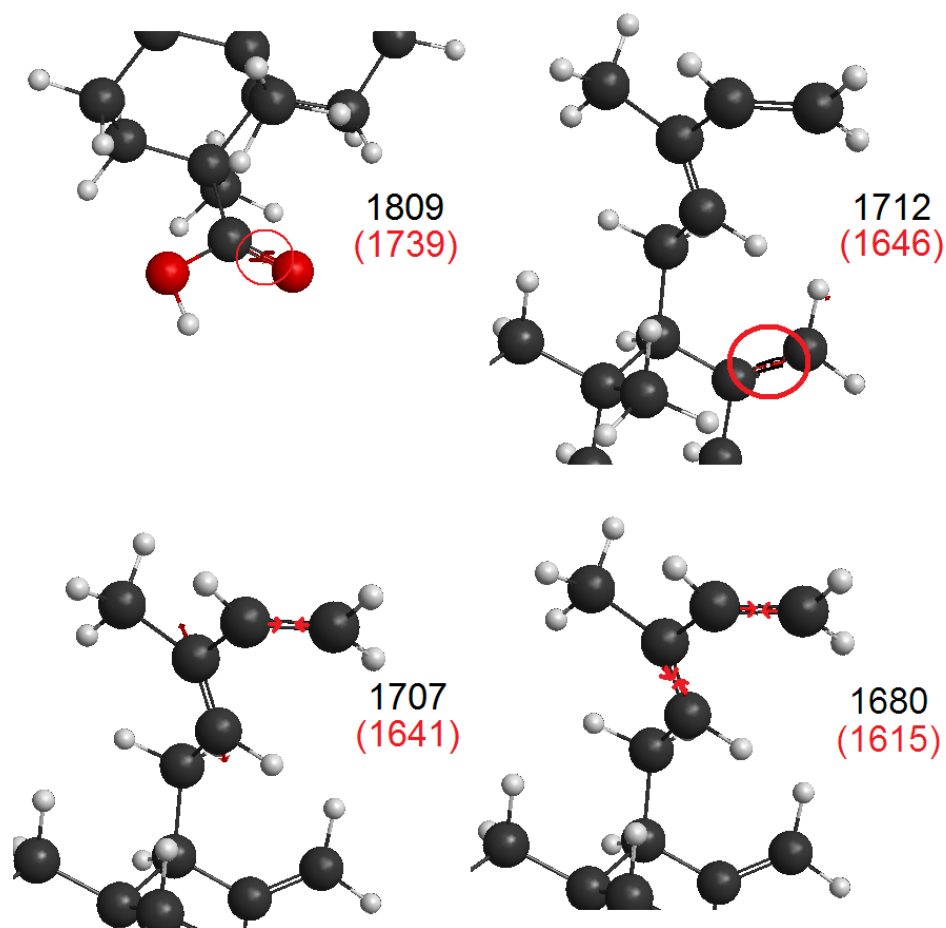


Figura 3. 38. Modos de vibración relacionados con las tensiones C=C, exocíclico y conjugados, y tensión C=O en la molécula de ácido *cis*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Las vibraciones y deformaciones relacionadas con el grupo -C-O-H en el plano (*i.p.*, *in plan*) y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*), se muestran en la Tabla 3. 8 y la

Figura 3. 39 (la tensión C-O aparece duplicada porque por combinación con otros modos de flexiones C-H, da este resultado en DFT y que, como veremos concuerda con los espectros experimentales); en las tres primeras se puede apreciar como existe una pequeña contribución de otros enlaces C-H de la propia molécula.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta_{i.p.}$ (C-O-H)	1370	1317	w	1317 w	vw	1318 w
ν (C-O)	1345	1293	w	-	vw	1298 w
ν (C-O)	1320	1269	vw	1265 m	vw	1265 vw
$\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H)	1145	1100	vs	-	vw	1094 m

Tabla 3. 8. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *cis*-comúnic. (* f.e., factor de escala; Int. Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

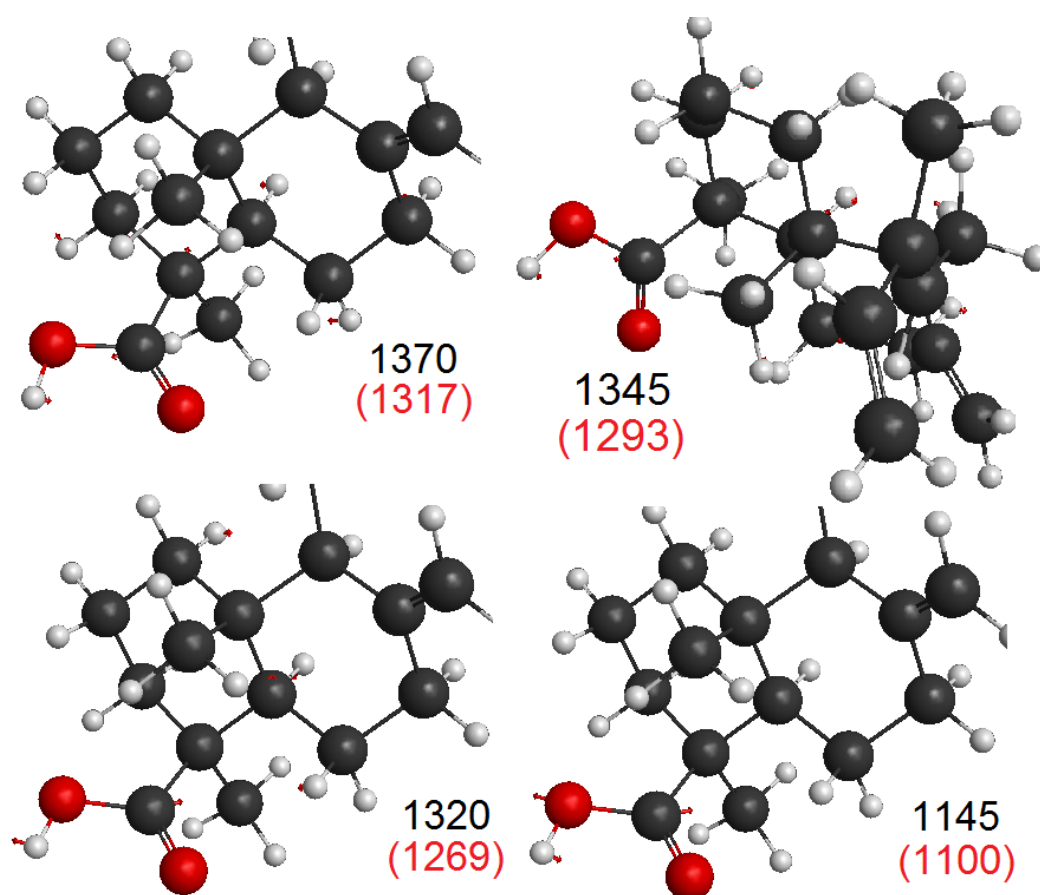


Figura 3. 39. Modos de vibración relacionados con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *cis*-comúnic, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

En relación a los modos **vibraciones de las flexiones en el plano C-H** (*i. p.*, *in plane*), estos aparecen reflejados en la Tabla 3. 9 y Figura 3. 40, donde se puede apreciar como en estos modos existe una pequeña contribución de otros enlaces C-H de la propia molécula. Reseñar que la señal de $\delta_{i.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$), no concuerda en valor (1409 vs. 1416 cm^{-1}) en los espectros experimentales de FTIR y Raman.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta_{i.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$ exoc.) <i>sccisoring</i> + $\delta_{i.p.}$ ($-CH_3$)	1456	1400	w	1409 w	w	1416 sh
$\delta_{i.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$ exoc.) <i>sccisoring</i> + $\delta_{i.p.}$ ($-CH_2-$)	1435	1379	w	1386 w	m	-
$\delta_{i.p.}$ ($-HC^{14}=C^{15}H_2$ conj.)	1433	1377	w	¿solapadas?	m	-
$\delta_{i.p.}$ ($-C^{12}H=C^{13}R-$)	1400	1346	m	1367 w ¿?	w	-

Tabla 3. 9. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las flexiones en el plano (*i. p.*, *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnico. La frecuencia experimental de 1386 cm^{-1} no está claro a qué modo de vibración asignarla, pudiendo ser contribución de varios modos. (* f.e., factor de escala; Int. Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

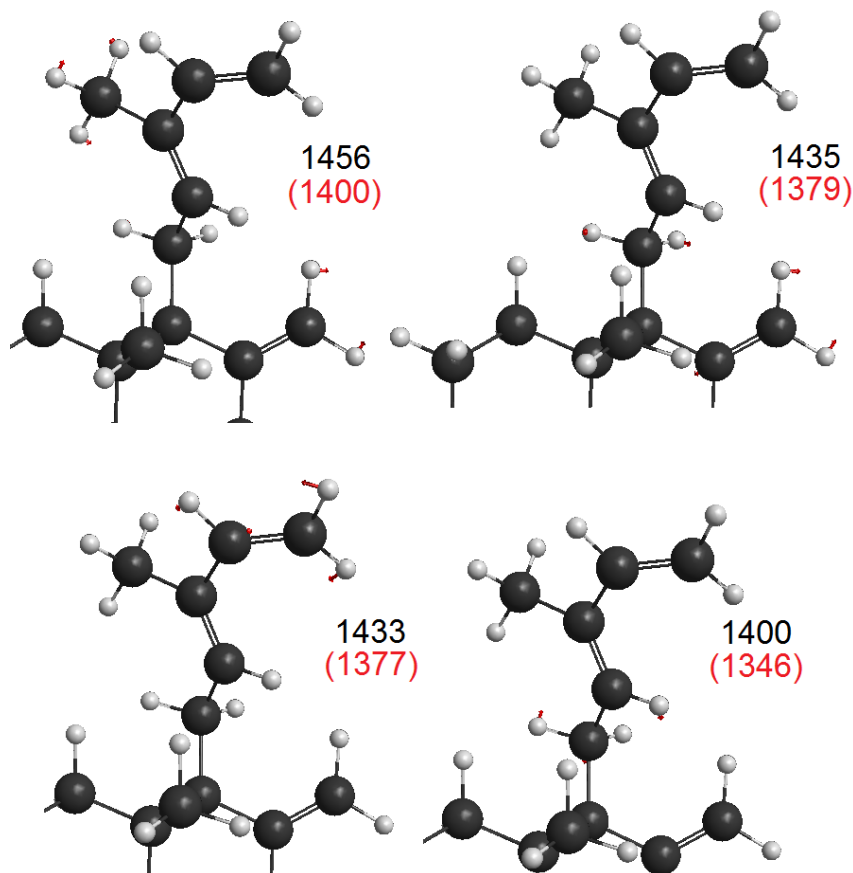


Figura 3. 40. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones en el plano (*i. p.*, *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Los modos vibraciones relacionadas con **las flexiones fuera del plano** (*o.o.p.*, *out of plane*) C-H, se muestran en la Tabla 3. 10 y Figura 3. 41. Nota: existen otros modos vibracionales en esta región que son combinaciones de vibraciones fuera del plano de los C-H alquénicos, con flexiones grupos C-H de carbonos saturados, pero se ha preferido sólo poner estos por parecer más significativa la contribución de los C-H unidos a dobles enlaces en la simulación.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{14}=C^{15}H_2)$ twisting	1026	986	m	973 w y 987 w doblete	w	977 w sh
$\gamma_{o.o.p.}(-C^{14}H=C^{15}H_2)$ wagging	928	892	m		vw	-
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2)$ wagging	921	885	m	891 s	s	-
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2)$ wagging y $\gamma_{o.o.p.}(-HC^{12}=C^{13}R-)$	915	879	m	-	vw	881 w
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{12}=C^{13}R-)$	890	855	vw	846 w	vw	851 w
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2)$ twisting	704	677	m	-	vw	675 w
$\gamma_{o.o.p.}(-C^{14}H=C^{15}H_2)$ twisting	695	668	vw	672 w	vw	-

Tabla 3. 10. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las flexiones fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

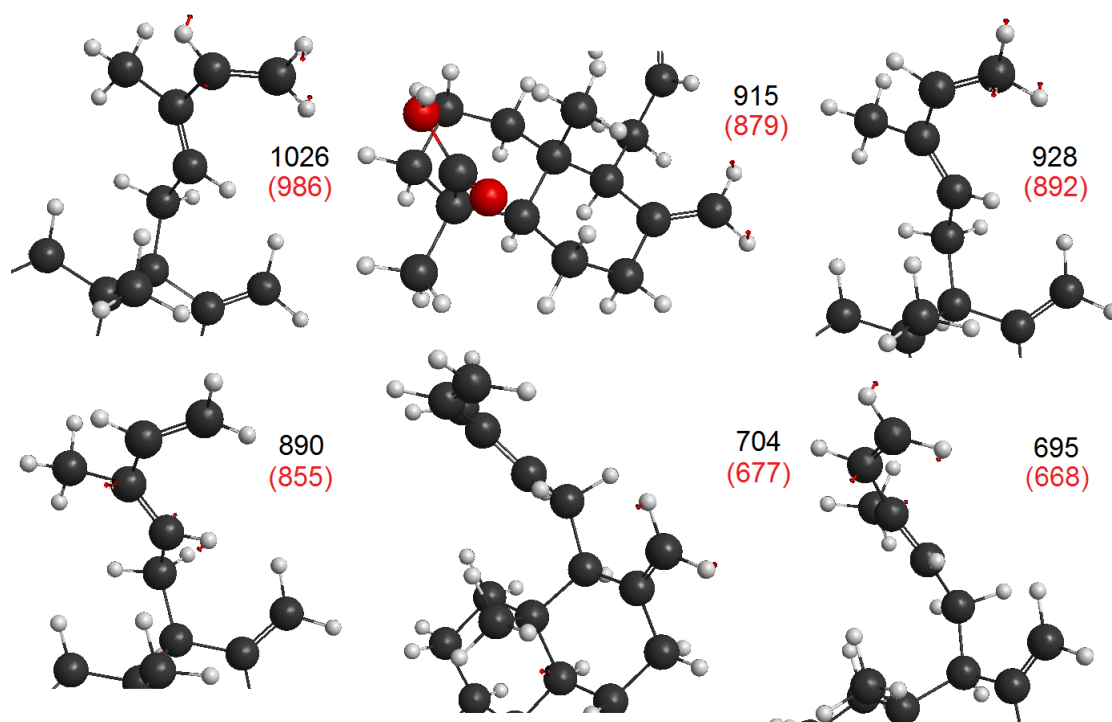


Figura 3. 41. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnic, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPit v7.4.2.

En las Figura 3. 42 y Figura 3. 43 se muestran los espectros experimentales infrarrojo y Raman del ácido *cis*-comúnic, sobre los que se tratará en profundidad en los siguientes apartados. La desviación entre los valores experimentales y teóricos, una vez se ha aplicado el factor de corrección, puede deberse a que la molécula en condiciones normales al estar en estado sólido, esté en forma dimerizada, tal y como suele suceder en los ácidos carboxílicos orgánicos, a lo que hay que añadir que la simulación se realiza a 0°C.

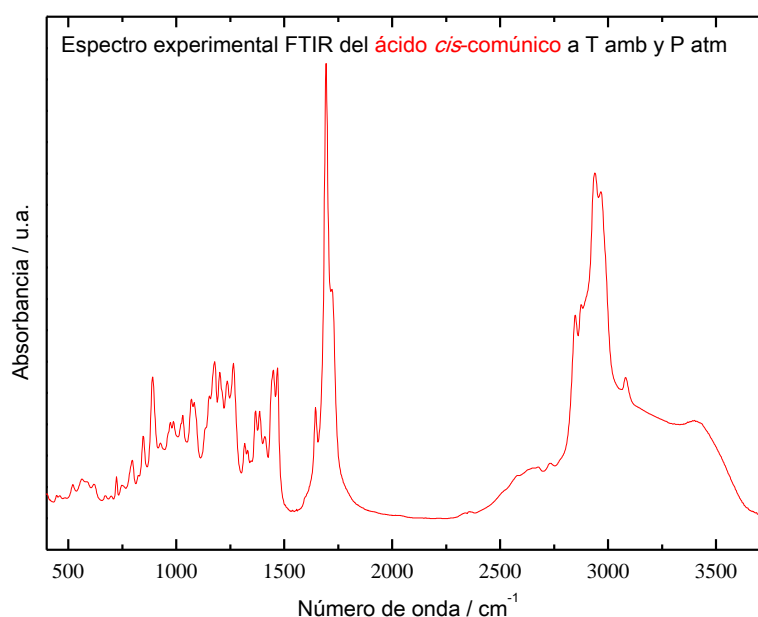


Figura 3. 42. Espectro experimental FTIR del ácido *cis*-comúnic a temperatura y presión ambiente.

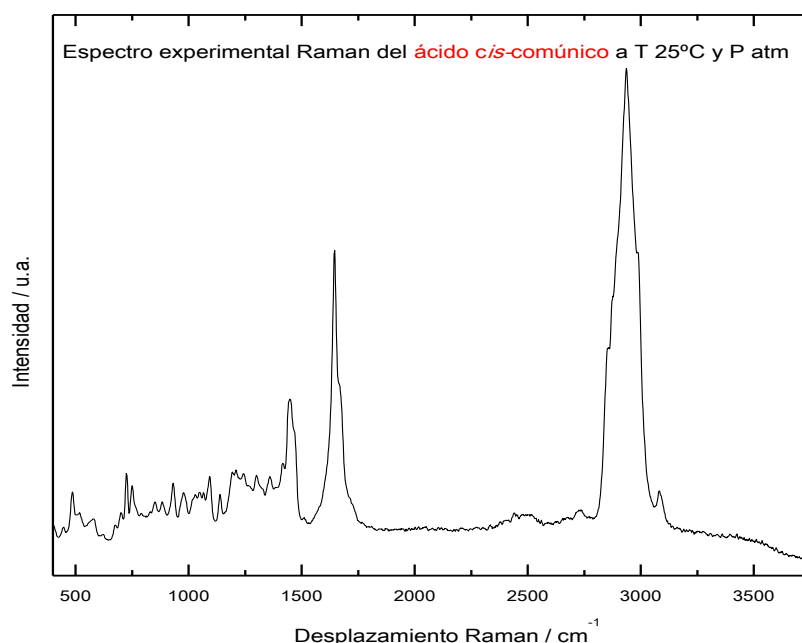


Figura 3. 43. Espectro experimental Raman del ácido *cís*-comúnico a temperatura y presión ambiente. ($\lambda = 532$ nm)

3.3.4. Estudio Raman con la Temperatura.

Se han realizado medidas de espectroscopia Raman del ácido *cís*-comúnico, con una fuente de excitación láser de $\lambda = 532$ nm, *in situ* entre las temperaturas 25°C y 130°C en incrementos de 5°C, con estabilización de temperatura de 5 minutos entre cada medida. Recogiéndose como residuo a la temperatura alcanzada un sólido con aspecto totalmente diferente al producto inicial (sólido escamoso blanquecino), con un marcado color amarillo-anaranjado (color ámbar/miel característico, ver Figura 3. 44).



Figura 3. 44. a) ácido *cís*-comúnico en condiciones normales b) residuo recuperado tras calentar a 130°C el ácido *cís*-comúnico.

En esta batería de medidas (Figura 3. 45) se aprecia una modificación del aspecto general de todas las bandas del espectro en su estructura fina, propia de la fusión de cualquier compuesto, entre la medida de 85°C y 95°C, por lo que junto a los datos obtenidos por DSC, confirmamos que **la fusión tiene lugar a $T_f = 88^\circ\text{C}$** . Ya en los espectros cercanos a esta fusión comienza a aparecer una fluorescencia en los espectros importante, pero es a partir de 125°C, cuando esta fluorescencia hace elevar la línea base de los mismos de tal manera que provoca el ensombreciendo de las vibraciones menos intensas. A partir de 130°C ya no es apreciable el espectro del ácido *cis*-

comúnico, fruto de la fluorescencia del compuesto resultante al alcanzar estas temperaturas.

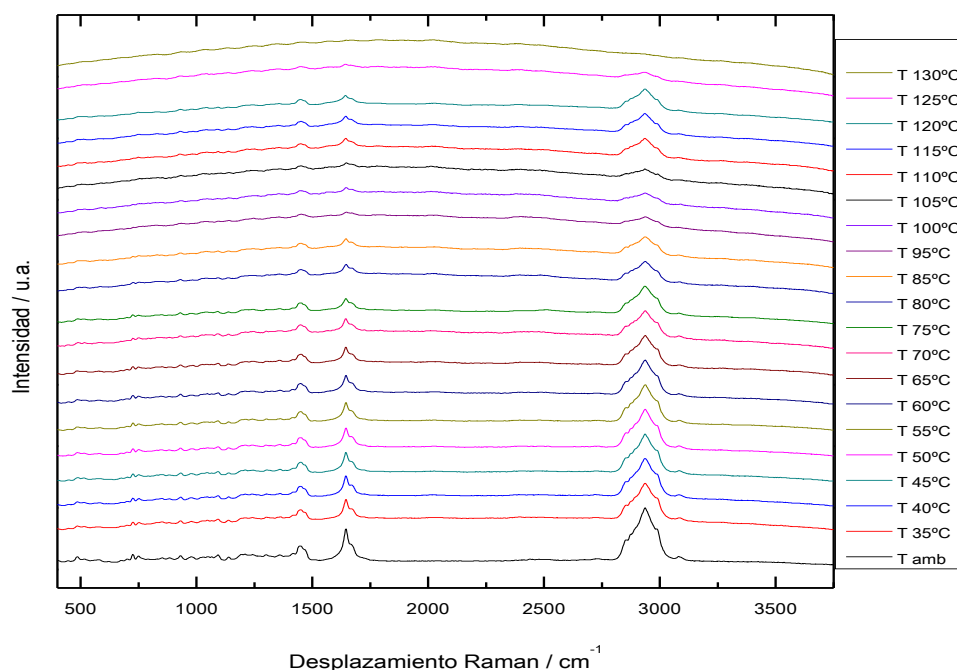


Figura 3. 45. Espectros Raman del ácido *cis*-comúnico entre 25°C y 130°C, tomados cada 5°C.

Todos estos detalles se aprecian más claramente haciendo una extracción de espectros a unas temperaturas concretas (ver Figura 3. 46):

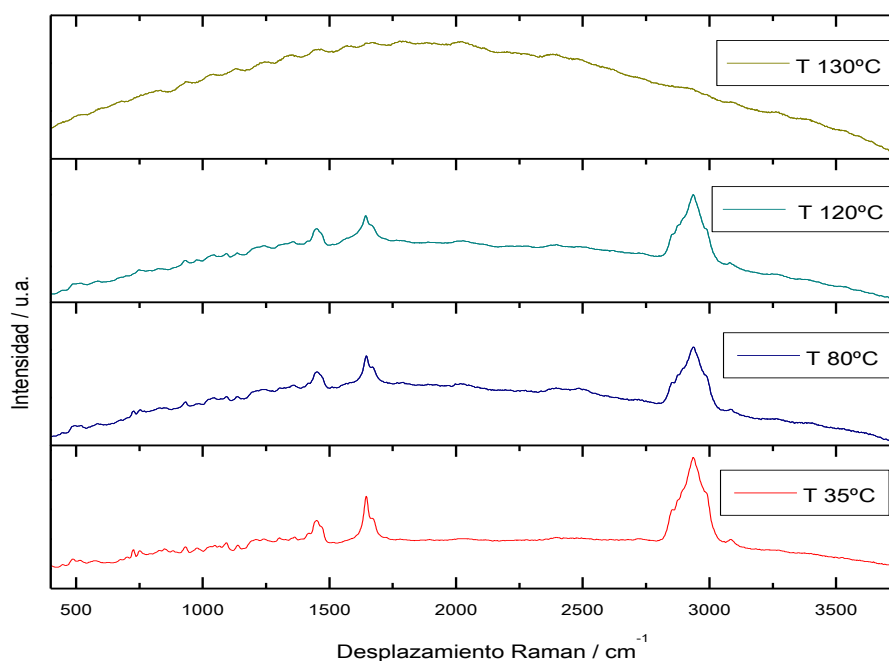


Figura 3. 46. Espectros del ácido *cis*-comúnico a 35°C, 80°C, 120°C y 130°C, donde se pueden observar los cambios espectrales más significativos que tienen lugar durante el calentamiento.

Aunando los datos arrojados en DSC y ATG, junto a los obtenidos con la evolución de la fluorescencia de los espectros Raman con la temperatura, confirmamos que la $T_f=88^\circ\text{C}$, y que **entre 90°C y 150°C aproximadamente, se produce la polimerización paulatina del terpeno.**

En cuanto a las modificaciones y características en los modos de vibración más interesantes que se pueden apreciar en los espectros Raman, cabe destacar:

Para la zona de **tensión C-H, unidos a dobles enlaces** (ver Tabla 3. 6 y Figura 3. 47 para la asignación experimental Raman que aquí se vuelve a referenciar) tenemos, la ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) en 3091 cm^{-1} , ν_{as} ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 3081 cm^{-1} , ν ($-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-$) en 3039 cm^{-1} , ν_s ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) y ν_s ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) en 2988 cm^{-1} sobrepuestas. Ya a temperatura ambiente esta zona del espectro da lugar a bandas anchas y totalmente solapadas entre ellas, no tienen una nitidez precisa traducida en una estructura de bandas bien definida, es decir tenemos picos anchos, hecho que intentaremos darle explicación con el estudio del resto de regiones y experimentos. De todas maneras, no muestran con la temperatura modificaciones apreciables en estructura de bandas, si bien es verdad que el cambio brusco del aumento de fluorescencia que tiene lugar entre 120°C y 125°C , hace perder mucha resolución a los espectros, por lo que no se pueden sacar conclusiones de esta zona del espectro, si acaso una reducción apreciable del hombro de 3091 cm^{-1} en el espectro de 125°C , que sugiere pérdida de la conjugación, pero mantiene el doble enlace exocíclico, ya que ν_{as} ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 3081 cm^{-1} está aún presente.

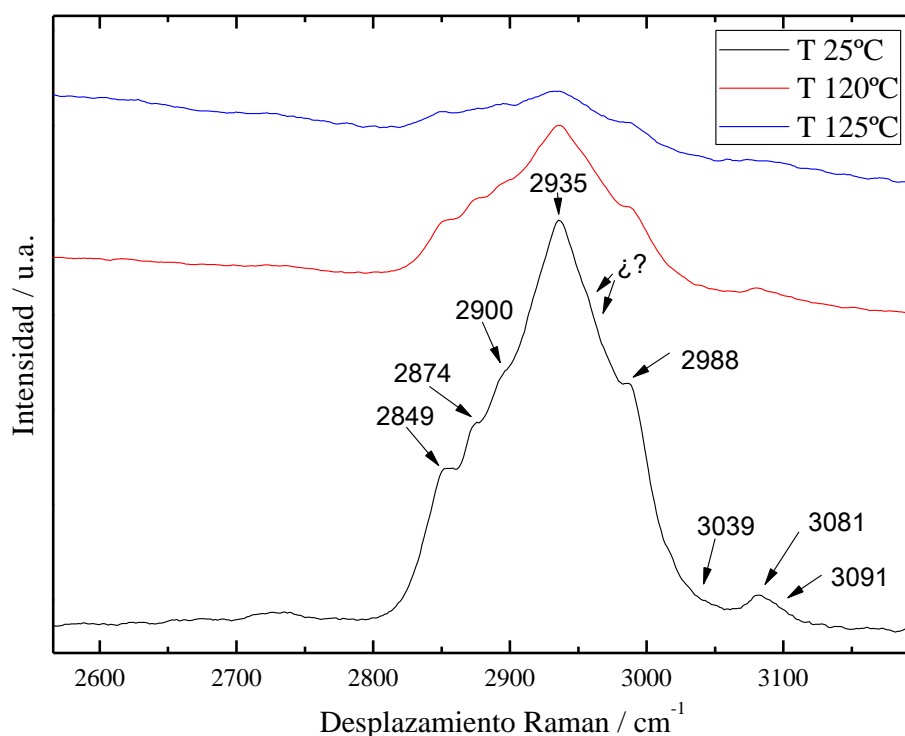


Figura 3. 47. Región $2600\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ del espectro Raman del ácido *cis*-comúnico, de las tensiones C-H unidos a dobles enlaces.

Aunque no se traten de grupos funcionales importantes, para completar la asignación espectral de esta región se detallarán las tensiones C-H de carbonos sp^3 . Se trata de bandas anchas, así tenemos las ν_{as} (CH_3) y las ν_{as} (CH_2) ocultas por otras

bandas anchas e intensas (marcadas con “¿?” en la Figura 3. 47), las ν_s (CH₃) a 2935 cm⁻¹, las ν_s (CH₂) a 2900 cm⁻¹, la ν (R₃C⁵H puente) a 2874 cm⁻¹ y la ν (R₃C⁹H) a 2849 cm⁻¹. Con la temperatura todas ellas aumentan aún más en anchura, pero no sufre cambios cuantitativos.

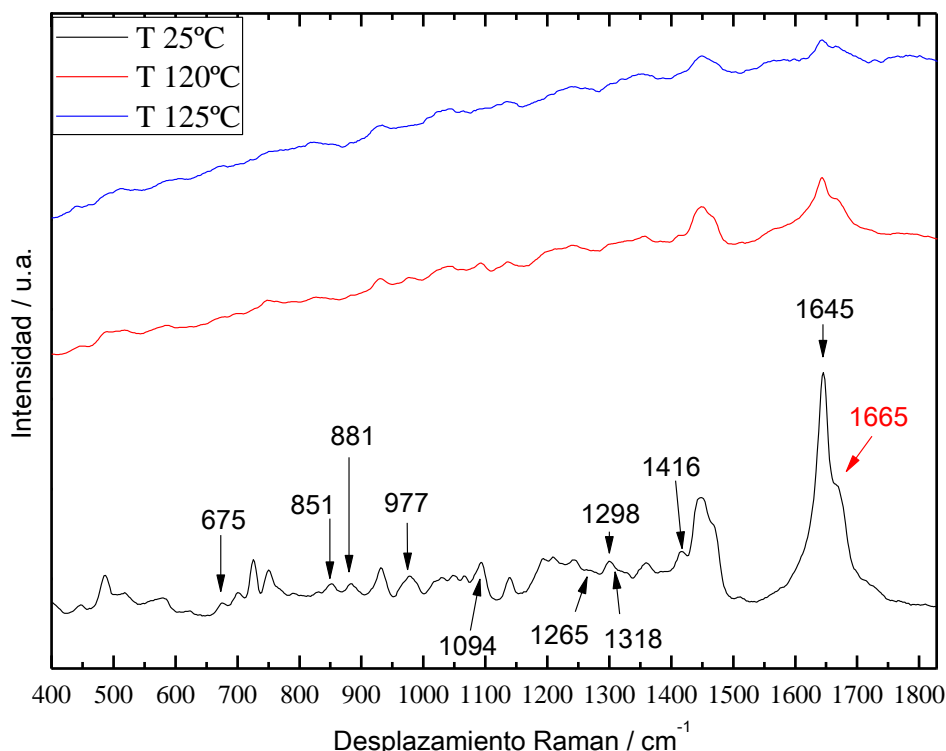


Figura 3. 48. Región espectral de los dobles enlaces (C=C exocíclicos y conjugados, y tensión C=O) junto con la región de las flexiones C-H (fuera y dentro del plano), y el conjunto C-O-H, para el ácido *cis*-comúnico.

En la **zona de las frecuencias de las tensiones de los doble enlaces** (ver Tabla 3. 7 y Figura 3. 48), la ν_{as} (C=C) de los dobles enlaces conjugados es el pico más intenso del espectro Raman está centrado a 1645 cm⁻¹ a 25°C, apareciendo **otro hombro a 1665 cm⁻¹** de anchura apreciable. Esta banda no tiene equivalente en el isómero *trans*-, ni el DFT nos da idea de ella; pudiera suceder que en el espectro experimental se vieran ambos modos (simétrico y antisimétrico), pero no hay coincidencia en el valor numérico de la frecuencia con el IR, (tal y como valoraremos más adelante con los experimentos FTIR), o quizás lo más probable, es que sea fruto de alguna isomerización o **impureza presente**, poniendo en el punto de mira siempre al doble enlace exocíclico, que haya podido sufrir cambios y que se haya convertido en endocíclico por alguna razón. Nos aventuramos a decir que esta impureza podría ser debida al **ácido sandaropimárico** (nombrado en el Capítulo I y, en el Apéndice VIII por estar presente durante el proceso de extracción del isómero *cis*-, cuya T_f está tabulada a 169°C, lo que **explicaría el pico endotérmico de DSC surgido a 167°C**), **cuya estructura se muestra en la Figura 3. 49**. No es descartable que directamente en la conservación de nuestra molécula (aunque se mantuvo en atmósfera de Argón y a -20°C) o directamente al comenzar nuestros experimentos, el terpeno objeto de estudio haya sufrido una isomerización por ciclación interna. Esta nueva molécula que entra en juego, de estar presente no cambiaría prácticamente el resto del espectro, pero daría lugar a dos tensión C=C no conjugadas diferentes en Raman (aunque no tienen que ser las dos activas en Raman), una entre los carbonos 8-14 (posición endocíclica) y otra entre 15-16 del sandaropimárico, pero a

frecuencias muy parecidas y siempre por encima de la ν_{as} (C=C) del *cis*-; además la existencia de una impureza muy parecida al *cis*-, haría ensanchar las bandas, tal y como se ha apreciado en la región 2600-3200 cm^{-1} , principalmente las tensiones C-H de los carbonos sp^3 y C-H del doble enlace exocíclico, pero no tanto los C-H unidos a dobles enlaces ya que esta nueva molécula no posee conjugación.

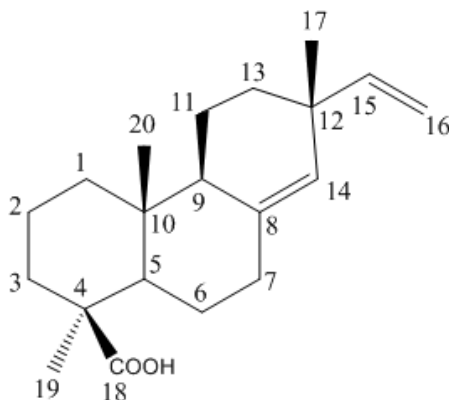


Figura 3. 49. Molécula de ácido sandaropimárico [ácido 8 (14), 15] isopimaradien-18-oico], posible isómero existente conjuntamente con el ácido *cis*-comúnico.

Con el aumento de la temperatura del experimento, la intensidad de ambas señales (1665 y 1645 cm^{-1}) va decayendo, pero conservan la proporción entre ellas, confundiéndose ambas con la línea base que genera la creciente fluorescencia más allá de los 130°C, sin llegar a desaparecer por completo a esta temperatura. No se aprecia la aparición de nuevas bandas en esta región del espectro de las tensiones de los dobles enlaces, si bien esta afirmación no es concluyente, pues de aparecer se verían ensombrecidas por la fluorescencia general.

De las **vibraciones relacionadas con el conjunto C-O-H** [$\delta_{i.p.}$ (C-O-H) 1318 cm^{-1} , ν (C-O) 1265 cm^{-1} , ν (C-O) 1298 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H) 1094 cm^{-1} (ver Tabla 3. 8 y Figura 3. 48)], debido a que en Raman son modos muy poco intensos, no se pueden sacar conclusiones en su estudio principalmente de los tres primeros. Sí parece variar la frecuencia centrada a 1094 cm^{-1} , que a 120°C sigue presente en el espectro, pero no así a 125°C, esta apreciación hay que ponerla en cuarentena, debido al aumento de fluorescencia del compuesto resultante y a que este modo esté correctamente asignado, ya que el valor del desplazamiento Raman concuerda, pero no así la intensidad del espectro experimental (m) con el obtenido por DFT (w).

De los modos vibracionales resultado de las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** sólo es visible en el espectro Raman experimental el modo $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) a 1416 cm^{-1} , que aparece como un hombro, incluso a 125°C, cuando la fluorescencia resta visibilidad e intensidad de las señales (ver Tabla 3. 9 y Figura 3. 48), por lo que no es concluyente.

Las bandas de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver Tabla 3. 10 y Figura 3. 48)), $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *twisting* en 977 cm^{-1} , conjunto $\gamma_{o.o.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$) *wagging* y $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{12}=\text{C}^{13}\text{R}-$) a 881 cm^{-1} , $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{12}=\text{C}^{13}\text{R}-$) a 851 cm^{-1} y, $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *twisting* a 675 cm^{-1} , son todas de intensidad débil, pero al contrario de lo que ocurriría con el isómero *trans*-, sí son más evaluables a alta temperatura a pesar de la fluorescencia. Esto es, las señales de 977 cm^{-1} (de anchura apreciable, quizás debido a la impurezas del ácido sandopimárico) y 851 cm^{-1} , permanecen a 120°C débiles,

pero parece desaparecer a 125°C, lo que podría sugerir reactividad en el doble enlace conjugado (pero no nos permite aventurar qué tipo de adicción podría suceder por la poca señal que se obtiene a 125°C); mientras que las de 881 cm^{-1} y 675 cm^{-1} , a alta temperatura están muy enmascaradas con la fluorescencia en la línea base, y no son evaluables.

Al igual que se hizo para el isómero *trans*-, el estudio fuera de estos conjuntos de bandas escogidas anteriormente para el análisis más concreto, esto es, región de las flexiones y tensiones de los $\text{R}_3\text{C-H}$, $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, no se aprecia cambios significativos especialmente reseñables.

Los datos obtenidos por espectroscopia Raman, por tanto, son complicados de interpretar, además de por la existencia de la impureza ya referida, por la creciente fluorescencia que aumenta en pleno proceso de polimerización, pero en general muestran como el policomúnico resultante sigue poseyendo grupos carboxílicos, dobles enlaces exocíclicos, pero ha perdido la conjugación).

3.3.5. Estudio Infrarrojo con la Temperatura.

El producto obtenido en el experimento anterior, elevado hasta los 130°C en la placa calefactora Linkam, fue templado a temperatura ambiente y medido por espectroscopia infrarroja (FTIR). Viendo que el aspecto de la propia muestra, así como el de su espectro infrarrojo mostraban cambios irreversibles, otras alícuotas del ácido *cis*-comúnico fueron sometidas a mayores temperaturas en horno cerámico directamente (210°C, 290°C y 340°C), y posteriormente templadas a temperatura ambiente, para completar el estudio espectroscópico a temperaturas extremas (residuos mostrados en Figura 3. 50). De estas muestras se intentó medir su espectro Raman con $\lambda=532\text{ nm}$, pero la fluorescencia de las muestras impidió que obtuviéramos los resultados deseados, por lo que solamente se midió de ellas el espectro FTIR una vez enfriadas.



Figura 3. 50. Residuo recuperado a 290°C al aire de los ácidos labdánicos usados en el presente trabajo.

En la **región de las tensiones O-H y C-H** (Figura 3. 51), de los modos elegidos para el estudio, sólo se aprecia claramente en IR los modos ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) 3091 cm^{-1} y ν_{as} ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 3081 cm^{-1} , que además lo hacen solapados en un hombro. Estas dos bandas emparejadas, no desaparecen por completo hasta el espectro de 290°C (a 130°C han rebajado su intensidad notablemente), pero el conjunto parece desplazarse hacia frecuencias menores, seguramente por pérdida del hombro que genera 3091 cm^{-1} .

Los modos de tensión C-H de los CH, -CH₃ y -CH₂-, para completar la asignación son: las ν_{as} (CH₃) a 2966 cm⁻¹, ν_{as} (CH₂) ocultas por otras bandas anchas e intensas, ν_s (CH₃) a 2936 cm⁻¹, ν_s (CH₂) a 2902 cm⁻¹, ν (R₃C⁵H puente) a 2873 cm⁻¹ y ν (R₃C⁹H) a 2847 cm⁻¹. Con la temperatura todas ellas aumentan aún más en anchura. La ν_{as} (CH₃) de 2966 cm⁻¹, pico de gran intensidad (solapado con otras ν_{as} (CH₂) a temperatura ambiente), puede ocultar otros modos tales como ν_s (C=CH₂ exoc.) y ν_s (CH=CH₂ conj.), que según DFT vibran prácticamente a la misma frecuencia. A partir de 130°C, esta banda de 2966 cm⁻¹ baja en intensidad o incluso se puede considerar que desaparece, dejando entrever una nueva señal (o una que estuviera oculta) en forma de hombro a 2987 cm⁻¹ (atribuible a tensiones con carbono sp²/hidrógeno y que ha desaparecido a 290°C), y otra más activa a menores frecuencias centrada a 2960 cm⁻¹, atribuible a tensiones carbono sp³/hidrógeno como pueden ser las ν_{as} (CH₂).

En esta misma zona vemos como en 3400-3500 cm⁻¹, sí existe de manera visible una señal ancha, [asignable a ν (O-H) y más apreciable anteriormente en la Figura 3. 42], lo que podría corroborar que parte del ácido *cis*-comúnico no se encuentra dimerizado y sí enlazado a moléculas de H₂O, dando lugar a una banda con ligera intensidad, suma de ambos efectos, es decir, parte no dimerizado y parte por la misma tensión O-H de la molécula de agua; posteriormente con la temperatura aumenta en intensidad y en anchura la ν (O-H), pero que no se entrará en su análisis ya que en la muestra, al igual que se refirió al isómero *trans*-, este aumento de intensidad podría ser achacable a disminución de la absorbancia del resto de bandas o a agua higroscópica de la pastilla de KBr con la que se ha realizado la medición del espectro, cuando la lógica indica que ha podido haber descarboxilaciones a estas temperaturas, por lo que la componente es posible que sólo proceda del agua embebida en la sal.

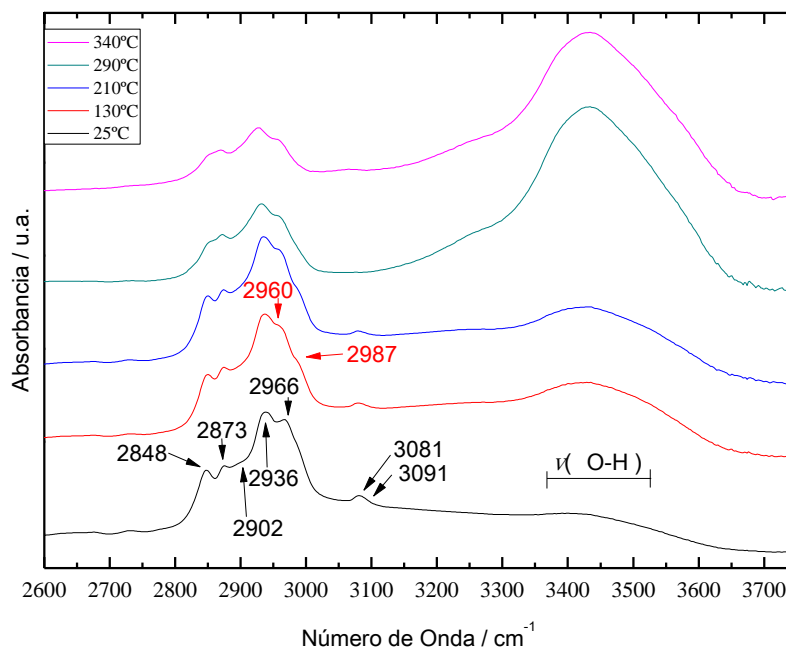


Figura 3. 51. Comparativa de los espectros infrarrojo del ácido *cis*-comúnico a temperatura ambiente pero, tras haber sido sometido previamente a diferentes temperaturas. Región 2600-3750 cm⁻¹.

La zona donde aparecen **las tensiones de los dobles enlaces** (mostrado en Figura 3. 52), al igual que sucede para el isómero *trans*-, es la región donde nos

encontramos los cambios espectrales más significativos. El modo más intenso del espectro FTIR a 25°C del ácido *cis*-comúnico, como es de esperar, no es otro que la $\nu(\text{C}=\text{O})$ centrada en 1693 cm^{-1} (coincide en frecuencia con el isómero *trans*-), frecuencia que igualmente se encuentra quizás un poco baja en frecuencia para las características de este ácido carboxílico, lo que podría sugerir que exista como dímeros carboxílico por enlace de H y que haga que debilite este enlace y tenga el efecto de bajar en frecuencia. Lo que sí tiene de particular este compuesto es que a 25°C, aparece un hombro junto a esta banda de 1693 cm^{-1} , en 1722 cm^{-1} (zona de tensión de los $\text{C}=\text{O}$ carboxílicos por excelencia e incluso de los ésteres, que los descartamos por la no presencia de alcoholes con los que reaccionar el ácido), parecida en características al hombro que aparece en el espectro IR del *trans*- con la temperatura pero a más baja frecuencia. **Otra posibilidad podría ser que la impureza presente del ácido sandoropimárico, de lugar a esta otra banda asignada a tensión $\text{C}=\text{O}$, a mayor frecuencia y se nos muestre como un hombro.**

A medida que ha tenido lugar la toma del espectro FTIR a diferentes temperaturas, la señal de 1693 cm^{-1} ha perdido intensidad con respecto a la de 1722 cm^{-1} (espectros de 130°C y 210°C), nos aventuramos a pensar que si sucede lo mismo que el isómero *trans*-, esto es, al polimerizar el terpeno aparece un modo $\text{C}=\text{O}$ nuevo antisimétrico y/o se favorece el hombro a perderse la dimerización dicarboxílica, toda esta aportación se uniría al hombro de 1722 cm^{-1} ya existente lo que haría aumentar más en intensidad por acumulación de modos diferentes. A 210°C este hombro se desplaza a 1724 cm^{-1} . A 290°C ambas pierden intensidad y se solapan en una banda. También a 290°C aparece una banda intensa centrada a 1624 cm^{-1} , desplazándose a 1621 cm^{-1} a 340°C. A 290°C también se aprecia la aparición de otro hombro de menor intensidad a 1772 cm^{-1} , que se desplaza a 340°C a frecuencias menores (1766 cm^{-1}).

Todos estos hechos referidos a $\text{C}=\text{O}$, **hacen pensar que en condiciones normales, pueda existe parte del isómero *cis*- dimerizado**, como es de esperar en un sólido dicarboxílico, pero gran parte se encuentra aislado (unido quizás a moléculas de agua higroscópicas), dando como resultado 2 bandas de $\nu(\text{C}=\text{O})$, la de menor frecuencia resultado del dímero y la de mayor frecuencia fruto de la no dimerizada, a lo que hay que sumar la posible existencia del sandaropimárico. A 290°C y 340°C acontecen descaboxilaciones (ambas rebajan notablemente su intensidad), pero aparecen nuevas señales en esta zona quizás debidas a la formación de anhídridos carboxílicos entre las moléculas existentes a dichas temperaturas, que dan dos picos, uno simétrico y otra asimétrico (1621 y 1766 cm^{-1}) del grupo carbonilo, y que en la literatura encaja con la existencia de estas dos frecuencias, pero que quizás están algo separadas entre ellas.

La $\nu_{as}(\text{C}=\text{C}$ conjugados) y $\nu(\text{C}^8=\text{C}^{17}$ exocíclico) centradas a 1650 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} , forman un doblete que parecen estar presente incluso a 210°C, desapareciendo a 290°C. La $\nu_s(\text{C}=\text{C}$ conjugado) aparece a 1593 cm^{-1} a 25°C, con una banda de muy baja intensidad que ya no es apreciable a 130°C.

De las **vibraciones del conjunto C-O-H** (ver Figura 3. 52), sólo aparecen en el espectro IR experimental la $\delta_{i.p.}(\text{C-O-H})$ 1317 cm^{-1} y $\nu(\text{C-O})$ 1265 cm^{-1} , no apareciendo la $\gamma_{o.o.p.}(\text{C-O-H})$. La primera es visible hasta la medida de 210°C, mientras que el modo que aparece a 1265 cm^{-1} parece suavizar su intensidad en el espectro de 210°C. Más allá de 290°C, no se aprecian, estando esta afirmación en sintonía con la descaboxilación a muy alta temperatura e incluso con la creación de formas anhídras. Otra hecho importante de resaltar es la **no existencia** entorno a $900\text{-}950\text{ cm}^{-1}$, de una banda ancha característica **propia de las flexiones de los ácidos dicarboxílicos por sus enlaces de hidrógenos**,

$\gamma_{o.o.p.}$ OH...H, que como vimos sí que existe en el *trans*-comúnico, y veremos que en el mirceo-comúnico también, **dato a favor para indicar que el ácido *cis*-comúnico, no se encuentre dimerizado a 25°C.**

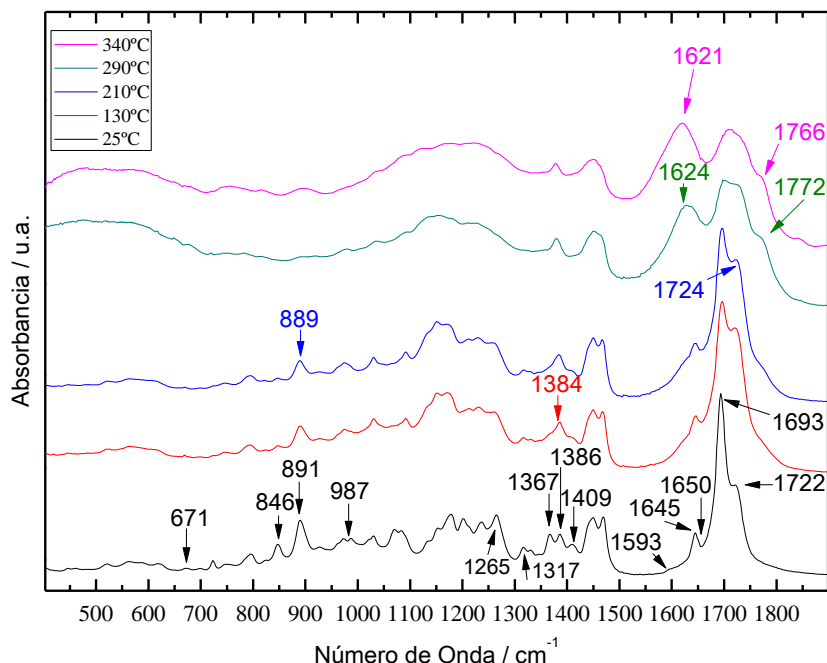


Figura 3. 52. Espectros infrarrojos del ácido *cis*-comúnico tras haber sido sometidos a diferentes temperaturas, zona espectral de 400 a 1900 cm^{-1} .

Las bandas resultado de las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (mostradas en Figura 3. 52) que aparecen en el espectro experimental FTIR son: $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) 1409 cm^{-1} , $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico y $-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) 1384 cm^{-1} y $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-$) 1367 cm^{-1} . Son señales débiles en IR a 25°C, pero lo suficientemente nítidas para poder seguir su evolución con la temperatura. La banda de 1409 cm^{-1} , parece estar presente hasta el espectro de 210°C, pero 290°C ha desaparecido por completo. Mientras que el doblete 1385 cm^{-1} y 1367 cm^{-1} , a 210°C converge en un solo pico de anchura apreciable centrado a 1384 cm^{-1} , no pareciendo haber resto del pico de 1367 cm^{-1} . Esto sugiere que el doble enlace exocíclico a 290°C ha desaparecido y el doble enlace conjugado de las posiciones 12-13, también, quizás por una isomerización interna a ácido sandaropimárico.

De los modos de vibración resultado de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver Figura 3. 52) que aparecen en los espectros experimentales de FTIR, destaca la $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *twisting* a 987 cm^{-1} , que a 130°C ya ha desaparecido; los modos solapados de $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *wagging* y $\gamma_{o.o.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$) *wagging* a 891 cm^{-1} , parece evolucionar hacia frecuencias más bajas llegando a 889 cm^{-1} a 210°C, sin una reducción de intensidad muy significativa, hecho que sí sucede a 290°C y 340°C. El modo $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{H}^{12}\text{C}=\text{C}^{13}\text{R}-$) a 846 cm^{-1} , a 210°C ya ha sufrido una reducción de intensidad significativa. El modo $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{C}^8\text{H}=\text{C}^{17}\text{H}_2$) *twisting* de 671 cm^{-1} , debido a su baja intensidad no es evaluable.

Con los resultados FTIR obtenidos con la temperatura (una vez estudiado DSC, ATG y Raman), bien pudiera ser que nos estuviéramos enfrentando a varios procesos: Tras fundir el isómero *cis*- a 88°C, comenzaría a polimerizar (reactividad

del doble enlace conjugado en adición 14,15-) hasta los 150°C aproximadamente, hecho que llevaría consigo una pérdida de dimerización carboxilica. A 158°C sufriría una transición vítrea, para posteriormente en un proceso exotérmico continuado desde los 175°C, comenzaran a verse modificados sus dobles enlaces, en especial el enlace exocíclico (lo más probable por la isomerización de las posiciones 12,13-, el cual por seguimiento de la banda de 889 cm^{-1} ha desaparecido por completo a 290°C, lo que podría llegar a explicar que el ATG de este isómero arroje los datos de una pérdida de peso mayor respecto a los otros dos isómeros. Más allá de 290°C tienen lugar deshidrataciones y descarboxilación aderezada con formación de anhídridos y/u otras formas esterificadas.

3.3.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N_2 vs. aire.

Aprovechando que se han realizado dos tipos de calentamientos para el ácido *cis*-comúnico, esto es, en atmósfera inerte con las técnicas de ATG y DSC, y al aire con la placa calefactora y el horno convencional, se ha tomado el espectro al residuo recuperado en cada técnica y se ha comparado el espectro FTIR de éstos. En la Figura 3. 53 se pueden valorar los espectros dos a dos del ácido *cis*-comúnico, los primeros a la temperatura 210°C y los segundos a 340°C. En la comparativa de espectros a más baja temperatura, se concluye que son prácticamente iguales, no existiendo cambios significativos entre ellos por el hecho de calentar en atmósfera inerte o no (sólo ligeras variaciones de absorbancia). Pero, a 340°C sí existen grandes cambios en el espectro y no sólo en intensidades de absorbancias, sino que varía en gran medida el aspecto general del espectro calentado en atmósfera inerte y el calentado a aire, traducidas en que la muestra calentada al aire ha sufrido una mayor degradación que la sufrida en atmósfera inerte, por lo que se puede concluir **que la presencia de O_2 sí que afecta a la maduración del ácido *cis*-comúnico** (ver el residuo recuperado a 250°C en ausencia de N_2 en la Figura 3. 54).

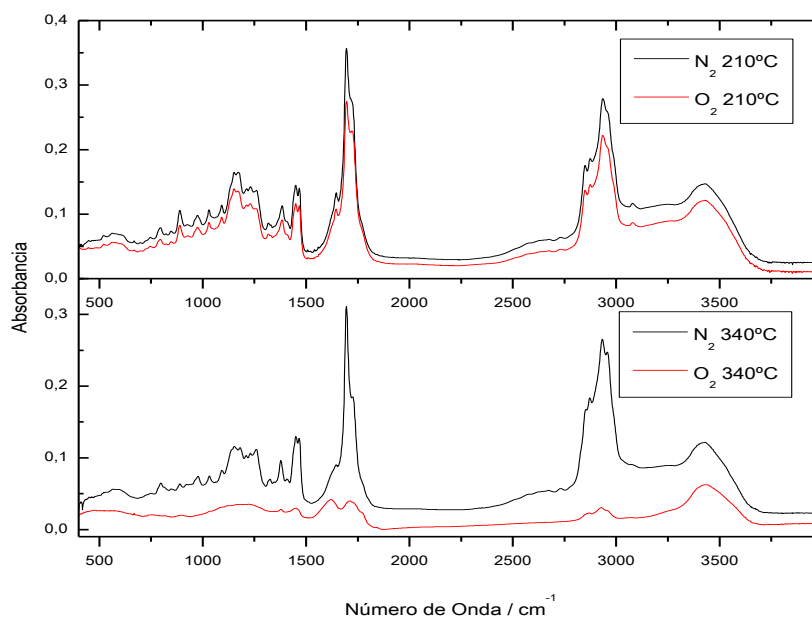


Figura 3. 53. Espectros infrarrojos de ácido *cis*-comúnico tras calentamiento a las temperaturas indicadas, pero en diferentes condiciones ambientales, unos en atmósfera de N_2 y otros al aire (O_2).



Figura 3. 54. Residuo recuperado de ácido *cis*-comúnico calentado en atmósfera inerte de N_2 tras hacer el DSC, en la cápsula se observa ligeramente el color amarillento/miel que tiene el residuo.

3.3.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.

Se ha sometido al ácido *cis*-comúnico a ciclos de luz UV dentro de una cámara de envejecimiento acelerado, para simular de una manera realista, los efectos fotoquímicos de la luz solar sobre nuestro diterpeno, y se han medido por IR de ATR en las mismas condiciones que para el isómero *trans*-. Sólo la medida final a los 117 días, se realizó en pastilla de KBr en el equipo Nicolet Magna IR-750, para la obtención de una mayor resolución. Como se puede distinguir en la Figura 3. 55, el aspecto y color en que torna el ácido *cis*-comúnico tras los 117 días de exposición no llega a ser tan color miel caramelizado que se obtuvo por tratamiento térmico, quedando en un color amarillento mate.



Figura 3. 55. Aspecto amarillento que torna el ácido *cis*-comúnico, tras someterse a envejecimiento UV. Su aspecto y color no llega al color miel acaramelado que se obtiene a $130^\circ C$.

Los resultados espectrales obtenidos en esos experimentos (Figura 3. 56) son parecidos a los cosechados en los primeros estadios de los alcanzados con alta temperatura, o al menos siguen la misma tendencia, esto es, las frecuencias que desaparecen a $130^\circ C$, con la radiación luz UV, comienzan a atenuarse. En general, existe un ensanchamiento de las bandas mucho mayor, debido a la luz UV, que el que se aprecia con la temperatura y este ensanchamiento lleva consigo un solapamiento de frecuencias contiguas.

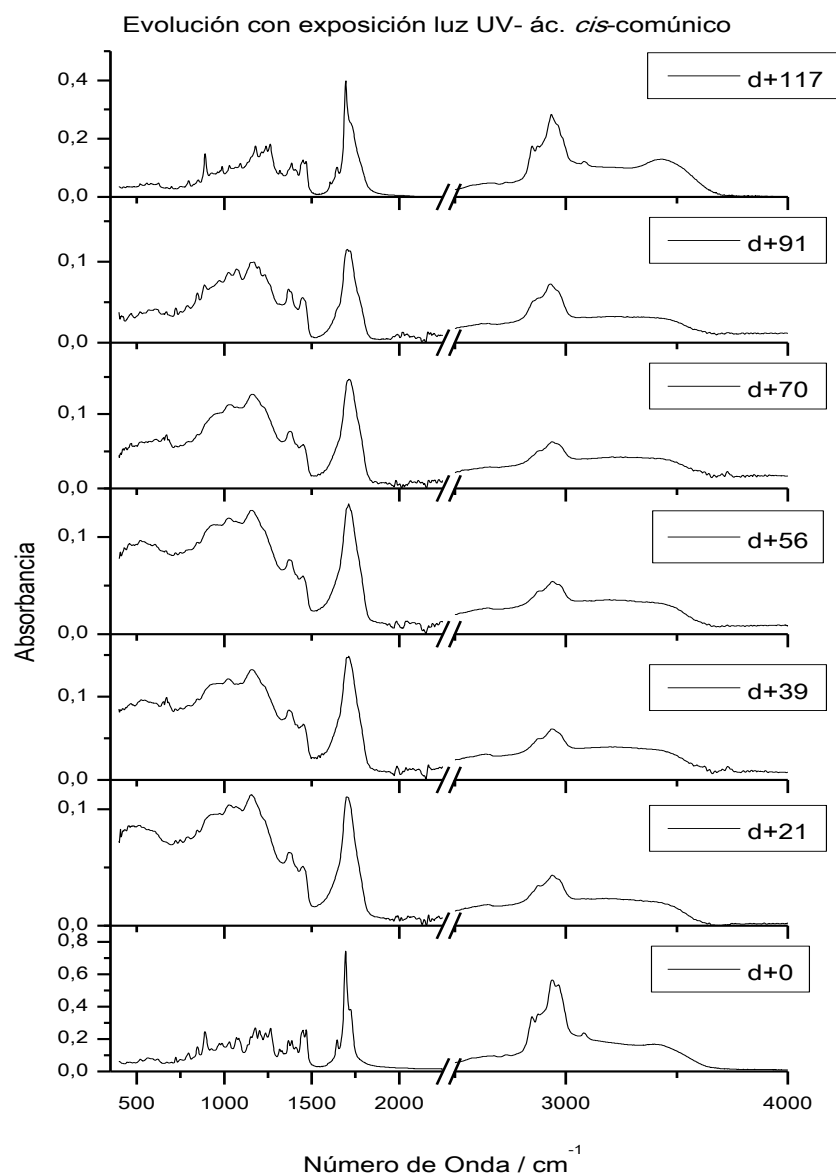


Figura 3. 56. Espectros infrarrojos del ácido *cis*-comúnico sometidos a envejecimiento con luz UV durante varios días (d= día cero).

Las bandas de las **vibraciones C-H unidos a dobles enlaces** (ver Figura 3. 57) con el tratamiento de la radiación, sufren cambios muy parecidos a los ocasionados con la temperatura. Las tensiones C-H simétrica y anti-simétrica de los dobles enlaces conjugados, visibles en el espectro experimental IR ν_{as} ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) a 3091 cm^{-1} y ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) a 3081 cm^{-1} , parecen suavizarse pero no desaparecer del todo ensanchándose. La aparición y desaparición de las bandas de 2966 cm^{-1} y 2987 cm^{-1} respectivamente que se daba con la temperatura, atribuible a tensiones con carbono sp^2 /hidrógeno y, a modos de tensión C-H de $-\text{CH}_3$ y $-\text{CH}_2-$, también tiene lugar aquí. La banda ancha de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ que nace tras envejecimiento de 117 días puede ser debida al agua higroscópica de la pastilla de KBr con la que se realiza el espectro final, pues es extraño que ya aún no apareciera a los 91 días de experimento.

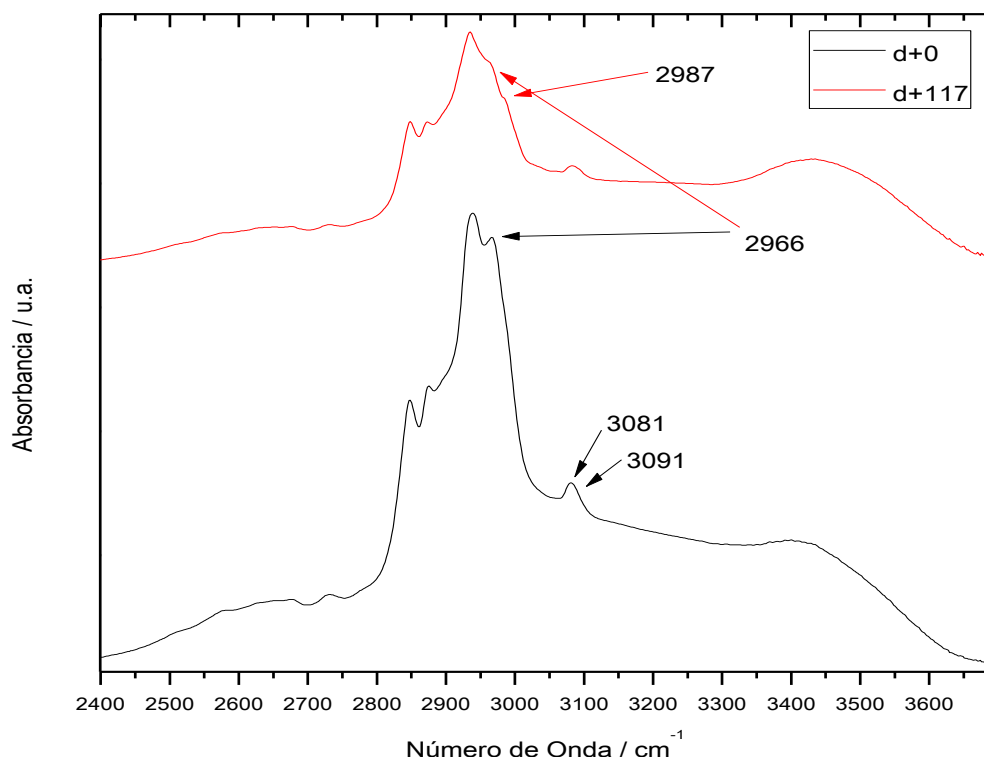


Figura 3. 57. Zona espectral infrarroja de 2400-3700 cm^{-1} , del ácido *cis*-comúnico antes y después someterse a envejecimiento de UV 117 días.

En la zona de las **tensiones de los dobles enlaces** (Figura 3. 58) destaca el ensanchamiento marcado del hombro centrado a 1722 cm^{-1} , que incluso se desplaza a longitudes de onda mayores (1729 cm^{-1}) con el envejecimiento UV (dato a favor de que la banda de 1722 cm^{-1} , fuera producto del ácido sandaropimárico). La $\nu(\text{C}=\text{O})$ a 1693 cm^{-1} , permanece centrada en la misma frecuencia pero se reduce en intensidad respecto del hombro contiguo de 1722 cm^{-1} . Las tensiones de los dobles enlace $\nu(\text{C}^8=\text{C}^{17})$ exocíclico) y $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ conjugado) a 1650 cm^{-1} y 1645 cm^{-1} conformado por un hombro, se desplaza hacia frecuencias más bajas, centrándose a 1643 cm^{-1} , y rebajándose en intensidad el hombro original, a su vez, aparece incluso otro hombro a 1639 cm^{-1} . La $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ a 1593 cm^{-1} desaparece en el espectro de “d+117 días”, surgiendo una nueva banda a 1606 cm^{-1} que podría ser debido, al igual que 1639 cm^{-1} , a la formación de un nuevo doble enlace $\text{C}=\text{C}$, ó bien que hubiera permanecido oculto en el espectro en condiciones normales y ahora al rebajarse la intensidad del resto de señales de alrededor fuera visible (siempre teniendo en el punto de mira al ácido sandaropimárico), o directamente las dos cosas y cada pico fuera resultado de cada hecho por separado.

En cuanto a **las bandas relacionadas con el conjunto -C-O-H** (Figura 3. 58) visibles en IR, $\delta_{i.p.}(\text{C-O-H})$ 1317 cm^{-1} y $\nu(\text{C-O})$ 1265 cm^{-1} , bajan ligeramente de intensidad a los 117 días de exposición, pero mantienen su aspecto general, lo que implica que el grupo $-\text{COOH}$ permanece intacto.

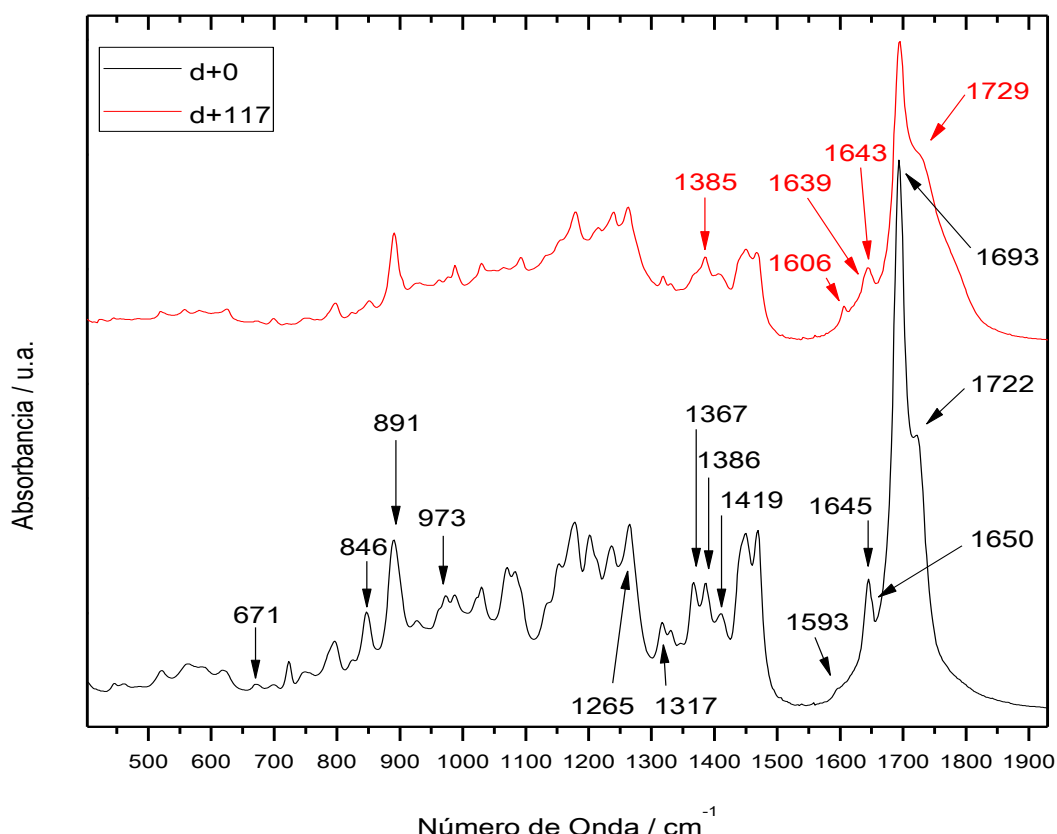


Figura 3. 58. Zona espectral infrarroja de 400-1950 cm^{-1} , del ácido *cis*-comúnico antes y tras someterse a envejecimiento de UV durante 117 días.

Las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (Figura 3. 58) que tienen cambios reseñables, son el doblete conjunto formado por [$\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) y $\delta_{i.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado)] a 1386 cm^{-1} y $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{12}\text{H}=\text{C}^{13}\text{R}-$) 1367 cm^{-1} , que convergen en un pico a 1385 cm^{-1} , con la desaparición total de la banda de 1367 cm^{-1} , tal y como se observó con la temperatura, **que sugiere la pérdida del doble enlace de las posiciones 12-13, tal y como se extrajo de los datos del ácido *trans*-comúnico**, ha tenido lugar de manera competitiva la adicción 1,4- al doble conjugado.

De los modos de vibración resultado de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (Figura 3. 58), la banda $\gamma_{o.o.p.}$ *wagging* ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) 973 cm^{-1} , se reduce drásticamente de intensidad, resultado que también se aprecia en los experimentos con la temperatura; los modos solapados $\gamma_{o.o.p.}$ *wagging* ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) y $\gamma_{o.o.p.}$ *wagging* ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$) de 891 cm^{-1} , se ensancha y pierde ligeramente algo de intensidad, pero permanece con una intensidad media. La frecuencia de 846 cm^{-1} , asignada a $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{12}=\text{C}^{13}\text{R}-$), sí sufre un descenso considerable en su intensidad, lo que apoya la hipótesis del punto anterior de existencia **también de adicción 1,4- al doble conjugado**.

En conclusión, en los **experimentos de radiación UV**, podemos estar ante la **competencia de dos procesos**, es decir, se puede estar dando dos procesos en **competencia**, por un lado adicción 1,2- (adicción preferente en los ácidos *cis*-comúnicos) y por otro lado adicción 1,4-, a los **dobles enlaces conjugados**, pero no tenemos los datos suficientes para concluir si se trata esta última posibilidad de dimerizaciones o de polimerizaciones. Una vez más descartamos la no formación de

ésteres para justificar la aparición de la banda de 1728 cm^{-1} , pues no hay presencia de alcoholes, por lo que se justificará por la pérdida de dimerización carboxílica junto a la aparición de un modo asimétrico de la tensión $\text{C}=\text{O}$, y para el caso que nos ocupa del isómero *cis*-, por la presencia de la posible impureza de ácido sandaropimárico.

3.3.8. Estudio Raman con la Presión.

Los experimentos realizados con el ácido *cis*-comúnico bajo presión, han consistido en alojar la muestra en una celda de zafiro SAC, dentro de un *gasket* de oro, junto con unos granos de diamante y de rubí como detectores de presión, aunque en estos experimentos Raman ($\lambda=532\text{ nm}$), sólo se ha utilizado la señal del diamante para la medida cuantitativa de ésta. No se ha utilizado medio hidrostático externo, siendo la propia muestra el medio transmisor de la presión. La presión máxima que se ha alcanzado en el interior de la celda para esta batería de experimentos, ha sido sólo hasta los 5,0 GPa, debido a la rotura de las gemas durante el experimento (ver detalle del interior de la celda a 0,1 MPa y 3,3 GPa en la Figura 3. 59).

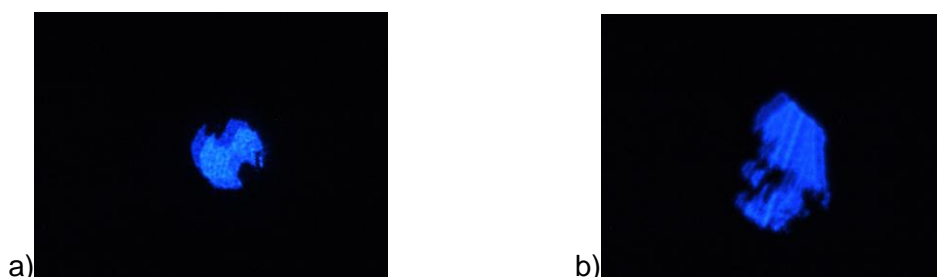


Figura 3. 59. Detalle del interior de la celda con la muestra de ácido *trans*-comúnico y polvo de diamante como sensor de presión. a) a 0,1 MPa y b) 3,3 GPa, en los que se puede observar como el habitáculo va perdiendo su forma redondeada a medida que aumenta la presión.

El espectro Raman del ácido *cis*-comúnico, en la **región de las tensiones C-H** (evaluado en la Figura 3. 60), sólo ha podido ser medido hasta 1,4 GPa, ya que la creciente cola de fluorescencia de las gemas utilizadas en las celdas SAC, no permiten hacer un seguimiento preciso más allá de esta presión, confundiéndose la señal Raman para esta región con la cola de fluorescencia de los zafiros. Como se puede apreciar en los espectros de esta zona a 0,1 MPa y 0,7 GPa, no existen cambios apreciables en la forma general de las bandas, más allá del mero desplazamiento de las frecuencias en un orden de $2\text{-}3\text{ cm}^{-1}$ propio del efecto de la compresión de los enlaces con la presión sobre la muestra. Sí tiene lugar a 1,4 GPa un ensanchamiento de todas las bandas solapándose entre ellas a una señal conjunta redondeada, cuya característica más importante parece ser la reducción de intensidad sobre 2940 cm^{-1} , zona asignada a las $\nu_s(\text{CH}_3)$.

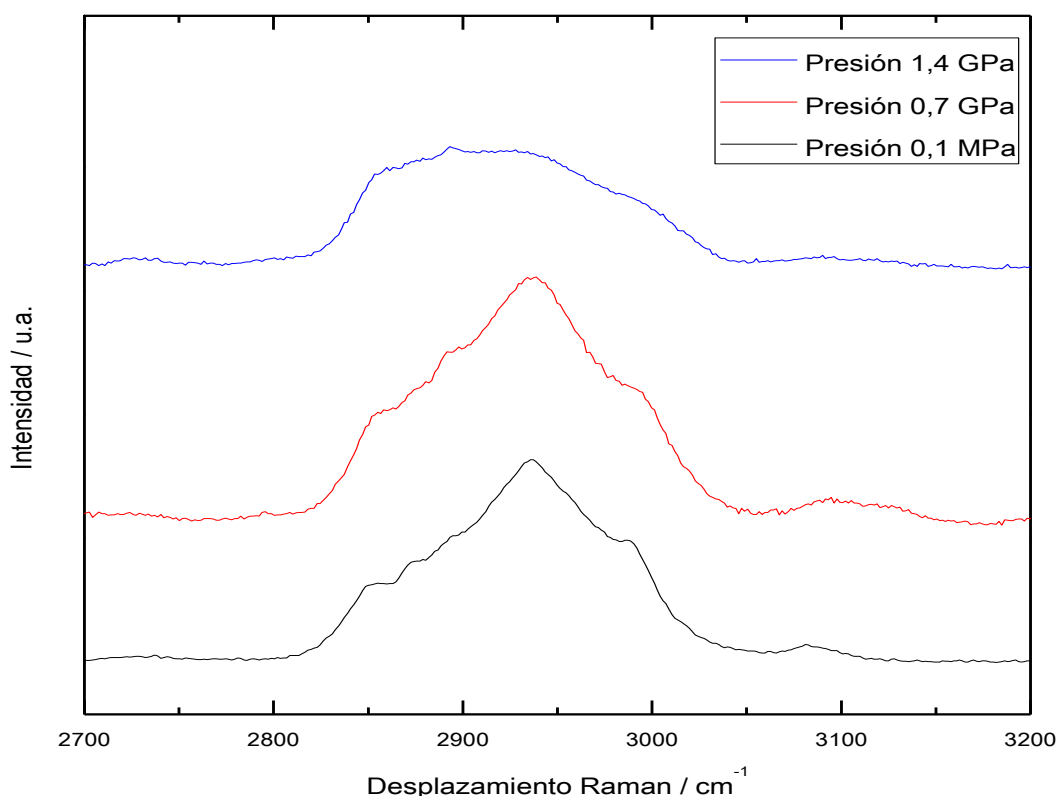


Figura 3. 60. Espectros Raman del ácido *cis*-comúnic a presión atmosférica, a 0,7 GPa y 1,4 GPa, región 2625-3175 cm^{-1} . Sólo se aprecian ligeros cambios alrededor de 2850-2900 cm^{-1} , de los modos relacionados con las tensiones de los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$.

En la zona de los desplazamientos Raman más bajos [$675\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, ver Figura 3. 61] se aprecia, como era de esperar, ensanchamiento de las bandas con la presión y un desplazamiento hacia mayores frecuencias de los desplazamientos Raman, aunque debido a la fluorescencia de los zafiros utilizados en los espectros y al ruido de los espectros más allá de 1,9 GPa, hace ensombrecer la estructura fina de las señales más aún. Como cambio apreciable, cabe destacar que a partir de 1,6 GPa, la $\nu_{\text{as}}(\text{C}=\text{C})$ de los dobles enlaces conjugados, centrada en 1645 cm^{-1} y el hombro centrado en 1665 cm^{-1} a 0,1 MPa, quedan solapadas en única banda de aspecto muy ancho. A partir de 1,9 GPa, se aprecia una señal muy ancha y de poca intensidad centrada a 1785 cm^{-1} (que podría deberse a algún sobretono, en especial a $\gamma_{\text{o.o.p.}}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2)$ *wagging*). Del resto de modos vibracionales de las flexiones C-H, destacan que las bandas de 727 cm^{-1} y 750 cm^{-1} (que no han sido asignada a ningún modo vibracional en el presente trabajo), convergen en un solo pico ancho a 1,9 GPa. Reseñar también, el fuerte gradiente de presión que se genera en el seno del habitáculo de la muestra en el interior de la celda y que se refleja en el ensanchamiento de la banda de tensión C-C, aspecto que puede observarse en la anchura del modo de vibración del diamante.

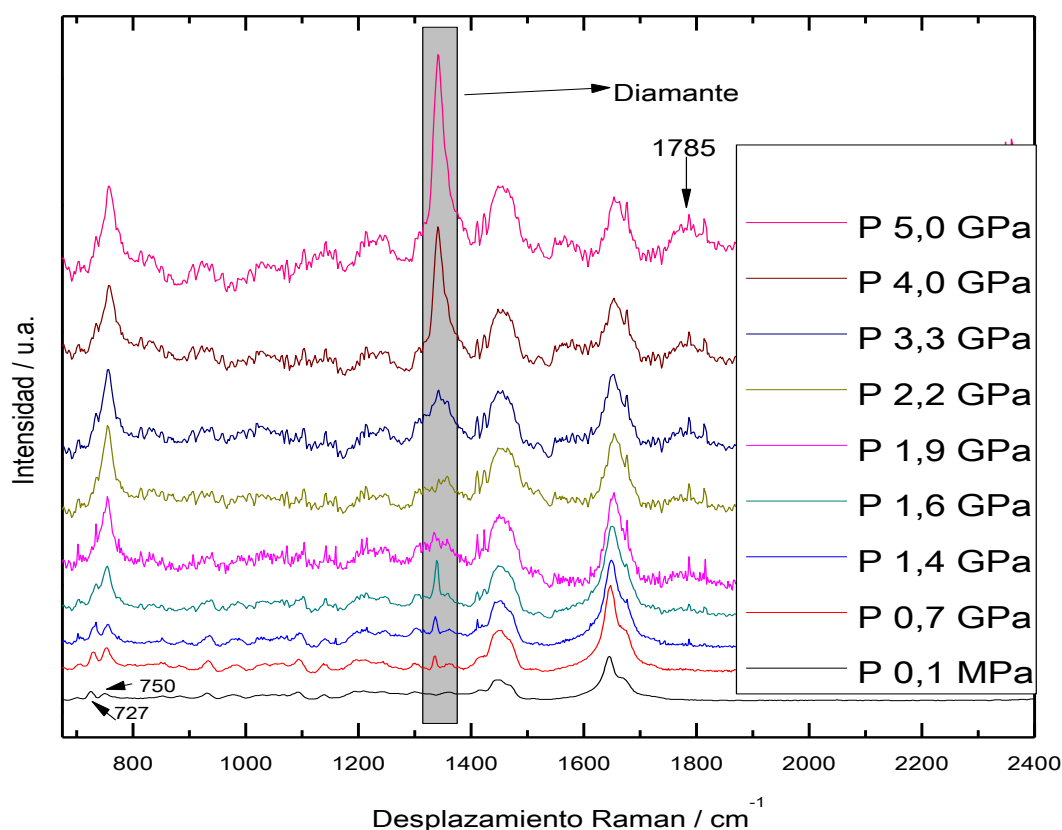


Figura 3. 61. Espectros Raman del ácido *cis*-comúnic a presión atmosférica y a diferentes presiones, región 675-1900 cm^{-1} .

Los datos obtenidos no están a favor de que haya tenido lugar reactividad en el seno de la celda bajo presión.

Al igual que se intentó con el isómero *trans*-, antes de proceder a la apertura de la celda, se intentó medir el espectro IR de la muestra alojada en el compartimiento del *gasket* pero también los resultados fueron infructuosos, por lo que no los mostramos en la presente memoria, ya que no se pueden sacar conclusiones de ellos.

3.3.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.

Tras mantener la muestra de ácido *cis*-comúnic bajo presión a 5,0 GPa durante 100 días (presión a la que se estabilizó y mantuvo la celda tras este largo periodo de reposo), la celda fue abierta y tomado el espectro de FTIR por reflexión directamente sobre la muestra adherida en una de las caras de la celda, con la dificultad añadida de la poca cantidad de muestra recuperada. Estos experimentos se hicieron sin empastillar, debido a la ínfima cantidad de muestra utilizada para estos experimentos.

En la zona de las tensiones de los C-H (región de 2800-3150 cm^{-1} , mostrado en la Figura 3. 62), los aspectos más destacables son el surgimiento de una frecuencia en 2985 cm^{-1} (zona de ν_s ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conj.)), y las bandas de 2966 cm^{-1} (zona de las ν_{as} (CH_3)) y 2937 cm^{-1} (zona de las ν_s (CH_3)) parecen desplazarse a 2958 cm^{-1} y 2957 cm^{-1} .

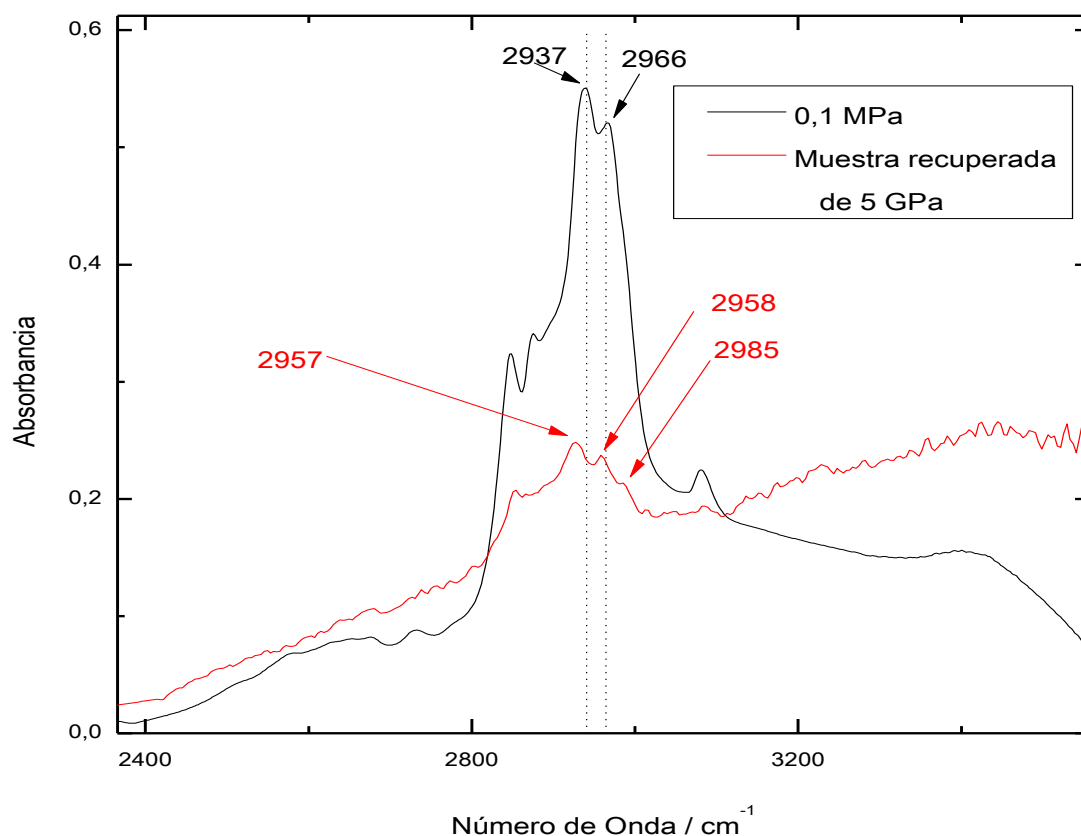


Figura 3. 62. Espectros FTIR del ácido *cis*-comúnico ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 8,0 GPa durante 109 días. Región 2500-3400 cm^{-1} .

Del resto del espectro, esto es, región 700-2000 cm^{-1} (ver Figura 3. 63), se distingue un gran ensanchamiento de las bandas en general, seguramente debido a la gran variedad de estructuras tridimensionales en las que se presentan los grupos $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$, en la molécula de ácido *cis*-comúnico, con los cambios que parecen haber acaecido. Lo que sí parece suceder, a pesar del descenso notable de absorbancia de la muestra, es un gran bajada en intensidad de las señales asignadas a las tensiones de los dobles enlaces, incluso de la banda de 891 cm^{-1} ($\gamma_{\text{o.o.p.}}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2)$ *wagging* y $\gamma_{\text{o.o.p.}}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2)$ *wagging*). Del resto del espectro es complicado sacar conclusiones debido a la fluorescencia generada por el zafiro superficie en la que se ha realizado el espectro y por la poca muestra recuperada sobre la que se ha hecho el espectro.

En definitiva, con la presión sí ha podido acontecer algún tipo de reacción, pero con los espectros obtenidos, la poca cantidad de muestra recuperada y el ruido de su espectro FTIR, no podemos concluir nada.

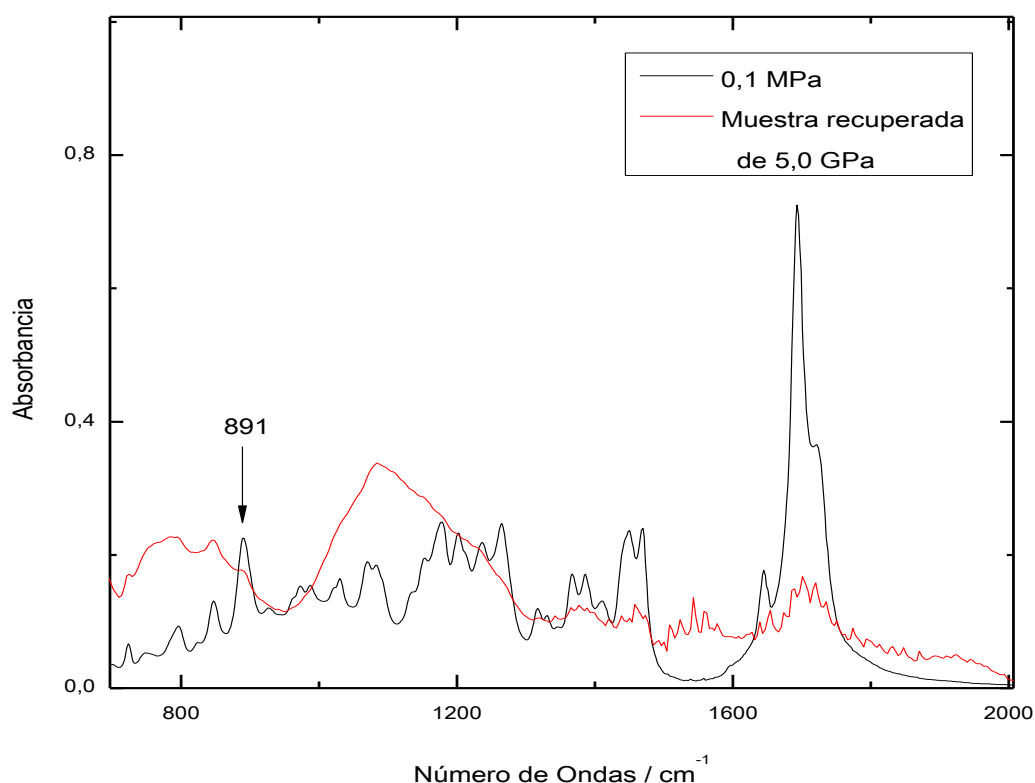


Figura 3. 63. Espectros FTIR del ácido *cis*-comúnico ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 5,0 GPa durante 100 días. Región 700-2000 cm^{-1} .

3.4. Experimentos con el ácido mirceo-comúnico.

El ácido mirceo-comúnico presenta un aspecto de sólido blanquecino, parecido al del azúcar glaseada en polvo. Para su estudio en condiciones extremas, se han seguido los mismos pasos que para los otros dos isómeros.

3.4.1. Experimentos de DSC.

Al igual que se ha hecho con los dos isómeros labdánicos anteriores, se ha llevado a cabo un análisis térmico del compuesto puro, previamente a afrontar los estudios espectroscópicos en condiciones extremas del ácido mirceo-comúnico, para tener una referencia térmica sobre qué le puede suceder a este compuesto con la temperatura, transiciones o posible comportamiento, siguiendo sus variaciones de flujo de calor (*Heat Flow*).

Este análisis térmico ha consistido en una calorimetría diferencial de barrido (DSC), entre 20°C-210°C, con un primer calentamiento (*1st Heat Flow*), un enfriamiento a 20°C (*cooling*) y un segundo calentamiento también hasta los 210°C, para poder comparar el comportamiento inicial, confiando que durante el primer calentamiento el ácido mirceo-comúnico haya podido reaccionar de manera irreversible. En la Figura 3. 64 se muestra el resultado de este procedimiento:

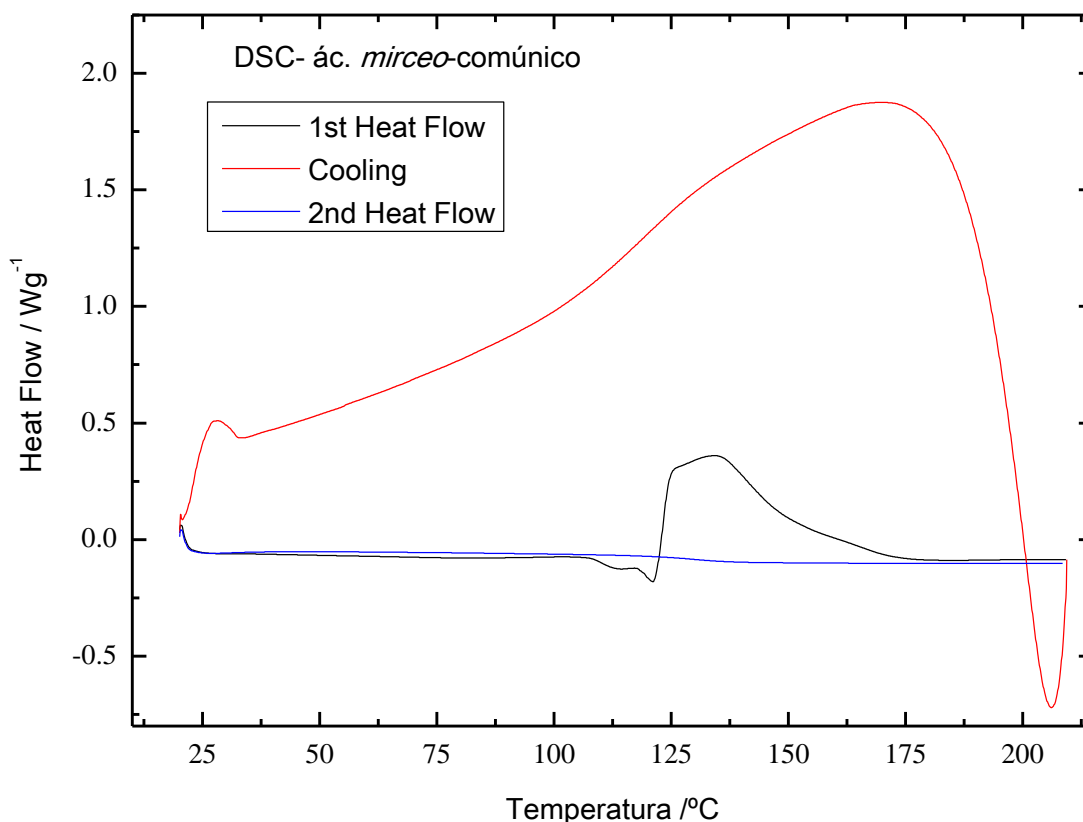


Figura 3. 64. DSC del ácido *mirceo-comúnico* entre 20°C y 210°C, con un primer calentamiento (1st Heat Flow), un enfriamiento (Cooling) y un segundo calentamiento (2nd Heat Flow).

Se puede distinguir como durante el primer calentamiento se producen dos procesos endotérmicos. El primero comienza a producirse a 106°C y finaliza a los 114°C, y el segundo comienza a 118°C hasta llegar a un mínimo marcado de 121°C; seguramente se trate **primero de una transición vítrea del sólido y posteriormente del punto de fusión del ácido *mirceo-comúnico*** (en la literatura sí se encuentra tabulado⁶ del año 1974, $T_f=129^\circ\text{C}$), hechos que se corroborarán con los experimentos siguientes. Acto seguido del proceso asignado al punto de fusión, tiene lugar un marcado proceso exotérmico. Si aumentamos la zona de 90°C-195°C (zona ampliada en la Figura 3. 65), se observa con mayor precisión como más allá del punto de fusión, acontece un proceso exotérmico bien marcado, con dos pendientes diferentes, una hasta 127°C y otra hasta los 138°C, que bien pudieran ser propias de reacciones de dimerización o algún otro tipo de polimerización, y que se intentarán confirmar con los experimentos siguientes.

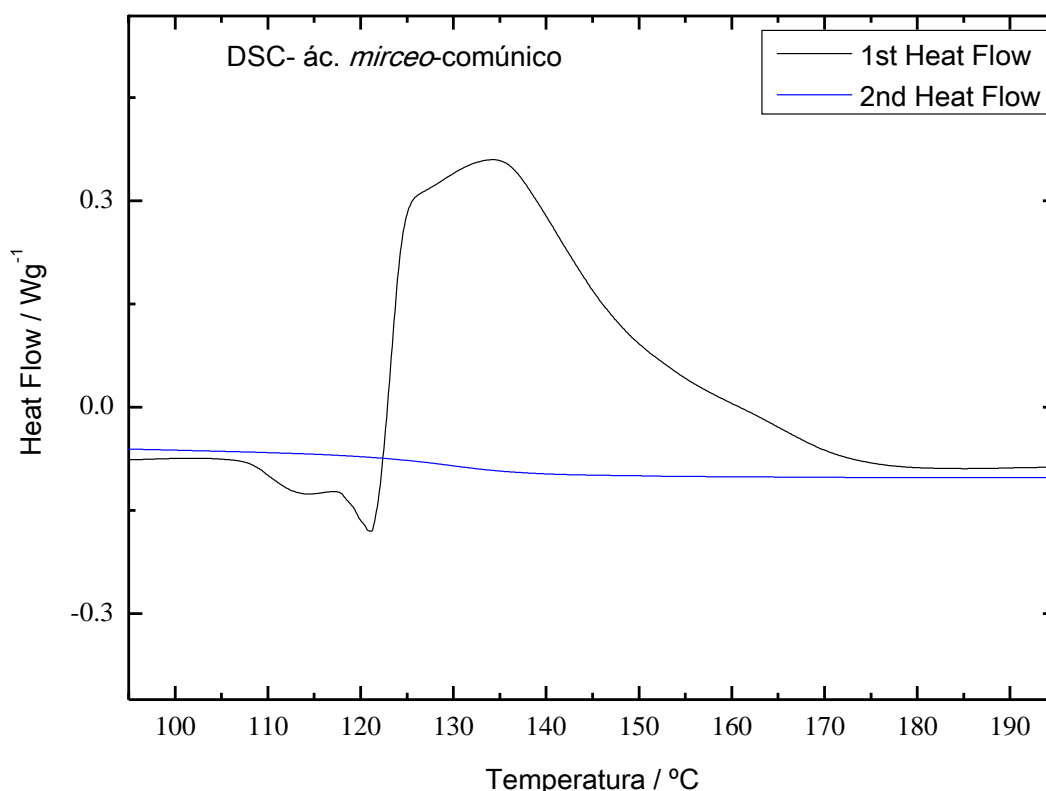


Figura 3. 65. Zona ampliada del DSC del ácido *mirceo-comúnico*, de la Figura 3. 64 entre 90°C y 195 °C.

La curva obtenida durante el enfriamiento (*cooling*) es propia de ajustes térmicos del aparato de medida conforme entra en régimen de equilibrio. La curva caracterizada durante el segundo calentamiento (*2nd Heat Flow*, entre 20 y 210°C), no parece sufrir cambios de procesos endotérmicos ni exotérmicos muy marcados, si acaso a 135-140°C existe un escalón de una posible transición vítrea de manera muy paulatina, por lo que entendemos que el proceso de reacción acaecido durante el primer calentamiento es irreversible, o de sacar alguna otra conclusión es necesario apoyarse en los experimentos siguientes.

3.4.2. Experimentos de ATG.

Se ha realizado el análisis termogravimétrico del ácido *mirceo-comúnico* entre 40-350°C, también en atmósfera inerte (de N₂), para poder seguir las posibles pérdidas de peso molecular que tienen lugar durante el calentamiento del ácido *iso-comúnico*, con una velocidad de aumento de temperatura de 5°C/min. Paralelamente, se ha realizado un DSC, pero con menor sensibilidad que el mostrado en el punto anterior, que nos sirve de ayuda a la hora de comparar a qué temperaturas acontecen cambios de pendientes con la temperatura (ver Figura 3. 66, reseñar que el cambio de pendiente que tiene lugar en torno a los 275°C es debido a un cambio en la velocidad de aumento de la temperatura, por lo que no es considerable).

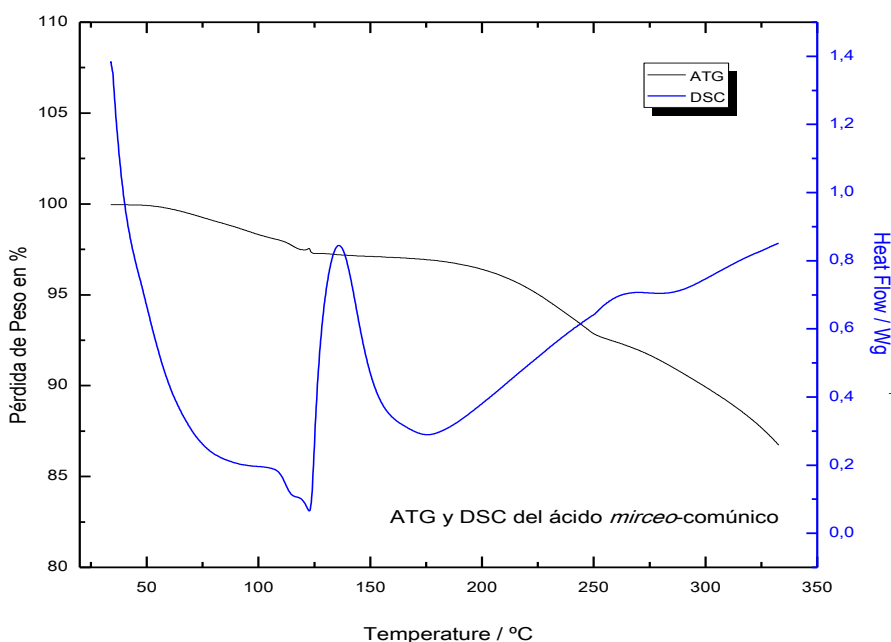


Figura 3. 66. ATG del ácido *mirceo-comúnico* entre 40°C-340 °C, junto con su DSC (1st Heat Flow).

Se puede distinguir como a la temperatura asignada a la fusión (121°C) sólo ha perdido el compuesto cerca del 2,5% en peso en ATG, (la molécula objeto de estudio tiene un peso molecular de 302); esta pérdida tendría lugar durante el proceso de transición vítrea y de fusión. A 136°C donde acontece el máximo de este DSC (en la calorimetría del punto anterior más precisa se obtenían dos máximos diferenciados a 127°C y a 138°C), la pérdida apenas llega aún al 3% en peso, nada que ver con lo que le sucedía al isómero *cis*-, que prácticamente a esta temperatura iba camino de haber perdido cerca del 15% en peso. Es a partir de 200°C (casi al igual que le ocurre al isómero *trans*-) cuando sí comienza a tener lugar una ligera pérdida de peso que llega sólo hasta el 15% a los 340°C (en el *trans*- alcanzó el 75%), que bien pudieran ser debido a pérdida del grupo carboxilo.

3.4.3. Cálculos DFT.

Continuando con la misma dinámica que se ha utilizado para los otros dos isómeros labdánicos, se ha aplicado el estudio teórico DFT del ácido *mirceo-comúnico* como herramienta mecano-cuánticas, para establecer una optimización de la geometría tridimensional (Figura 3. 67) del monómero, por DFT (B3-LYP) y calcular los modos vibracionales activos tanto en Infrarrojo como en Raman, y con ello, poder hacer una mejor asignación de los espectros experimentales del presente trabajo.

Los resultados computacionales dan lugar a los 150 modos vibracionales que son de esperar en una molécula de 52 átomos (20 C, 2 O y 30 H), y grupo espacial C1. Siguiendo el procedimiento hecho para el resto de isómeros, exclusivamente nos fijaremos en una serie de modos vibracionales relacionados con los grupos funcionales de la molécula, esto es, las tensiones de los C-H unidos a dobles enlaces, las vibraciones de los dobles enlaces presentes en la molécula, el conjunto carboxílico y las flexiones de los hidrógenos relacionados con ellos.

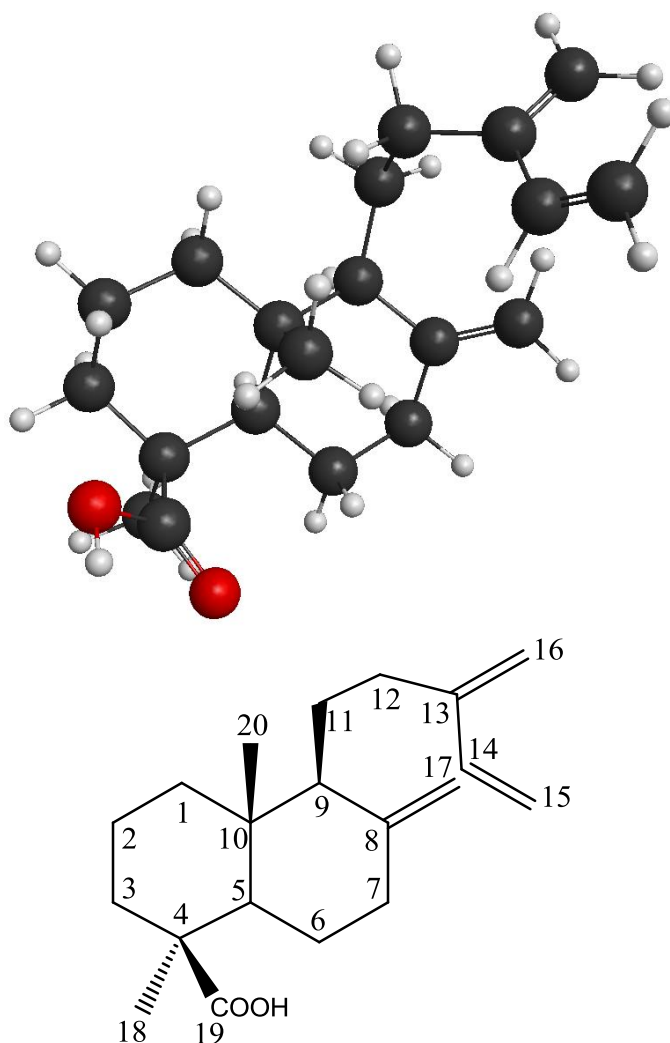


Figura 3. 67. Disposición espacial de la molécula de ácido *mirceo-comúnico* obtenido por DFT, y sobre el plano con su numeración estándar.

También se aplicará el factor de escala (f. e.) de 0.9614 (Scout *et al.* (1996)²), que se usará para ajustar mejor la predicción de las frecuencias a los valores experimentales, debido a la complejidad y tamaño molecular del ácido *mirceo-comúnico*.

En las tablas siguientes se muestran las frecuencias [Nota: todas las frecuencias de estas tablas se expresan en cm^{-1}] a las que aparecen las señales junto a su intensidad en los espectros teóricos y en los experimentales obtenidos *ex profeso* para este trabajo experimental (no se encuentran en la literatura¹ dichos espectros del compuesto puro). No sólo se ha tenido en cuenta lo obtenido por DFT, sino que también se ha considerado la elucidación estructural tabulada en la bibliografía del Apéndice VII, y el parecido estructural con los isómeros *trans*- y *cis*-.

Las bandas relacionadas con las **tensiones C-H unidas directamente a dobles enlaces y tensiones O-H**, son las que aparecen en la Tabla 3. 11 y Figura 3. 68, reseñar que en las ν_{as} de los -CH de los dobles enlaces conjugados, participan los 4 H de los dos dobles enlaces, según el cálculo DFT:

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
ν (O-H)	3689	3546	s	3480 w muy ancha	s	-
ν_{as} (C ⁸ =C ¹⁷ H ₂ exoc.)	3246	3120	w	3095 m sh	s	3096 m sh
ν_{as} (C ¹⁴ H=C ¹⁵ H ₂ conj.)	3230	3105	w	-	s	3090 m sh
ν_{as} (C ¹³ R ₂ =C ¹⁶ H ₂ conj.)	3228	3103	m	3081 m d	m	-
ν (-C ¹⁴ H=C ¹⁵)	3161	3039	w	3031 vw	s	3031 vw
ν_s (C ⁸ =C ¹⁷ H ₂ exoc.)	3137	3016	m	3009 m sh	s	3009 m sh
ν_s (C ¹⁴ H=C ¹⁵ H ₂ conj.)	3134	3013	m	-	s	2991 m d
ν_s (C ¹³ H=C ¹⁶ H ₂ conj.)	3132	3011	m	2987 s	s	-

Tabla 3. 11. Modos de vibración y frecuencia relacionadas con las tensiones O-H y C-H unidos directamente a dobles enlaces en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm⁻¹)

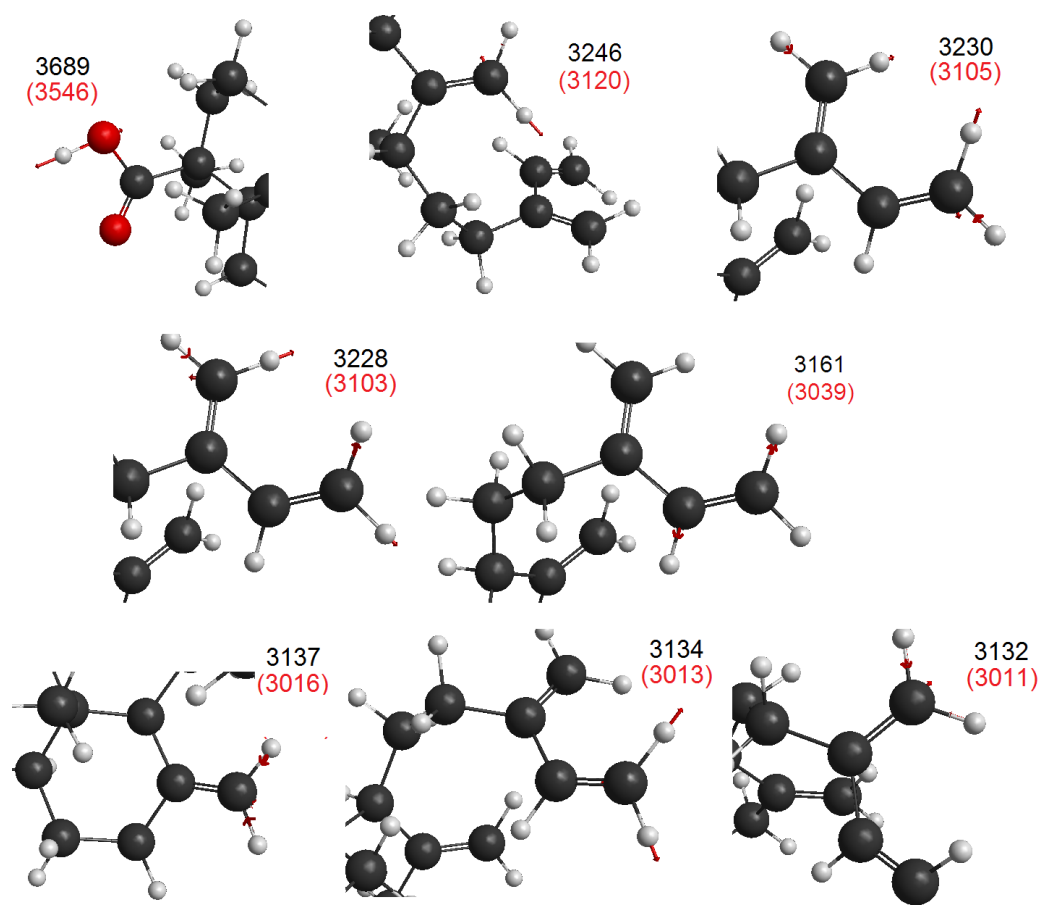


Figura 3. 68. Modos de vibración relacionados con las tensiones O-H y C-H unidas directamente a dobles enlaces en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2

Así, las señales relacionadas con las **tensiones de los dobles enlaces** existentes en la molécula del isómero *iso*- se aprecian en la Tabla 3. 12 y en la

Figura 3. 69:

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
ν (C=O)	1808	1738	vs	1686 s	vw	-
ν (C ⁸ =C ¹⁷ exocíclico)	1716	1650	m	1644 sh	s	-
ν_{as} (C=C conjugados)	1694	1628	w	1639 sh	s	1635 vs
ν_s (C=C conjugados)	1674	1609	w	1594 m	s	1597 vw

Tabla 3. 12. Modos de vibración y frecuencias relacionadas con las tensiones C=C, exocíclico y conjugados, y tensión C=O en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm⁻¹)

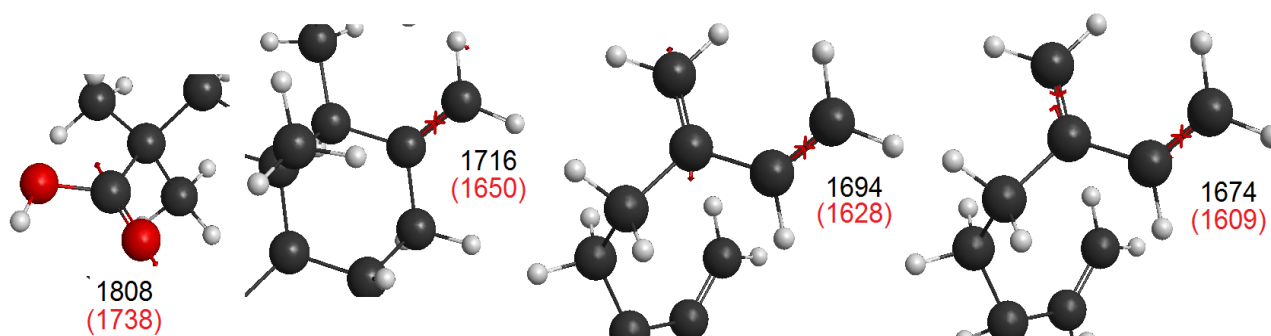


Figura 3. 69. Modos de vibración relacionados con las tensiones C=C, exocíclico y conjugados, y tensión C=O en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Para las **vibraciones del grupo -C-O-H** y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*), ver Tabla 3. 13 y Figura 3. 70. [NOTA: La banda experimental de 1267 cm⁻¹ de la ν (C-O) podría coincidir con la $\delta_{i.p.}$ (-C¹⁴H=C¹⁵), que veremos en su correspondiente tabla].

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\delta_{i.p.}$ (C-O-H)	1363	1310	w	1317 w	vw	-
ν (C-O)	1339	1287	w	-	vw	1292 m
ν (C-O)	1317	1266	w	1267 m**	vw	-
$\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H)	1141	1097	vs	1093 w	vw	1093 w

Tabla 3. 13. Modos de vibración relacionados con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *mirceo-comúnico*. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1}); (**) La banda de 1267 cm^{-1} experimental de la ν (C-O) podrían coincidir con la $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}$).

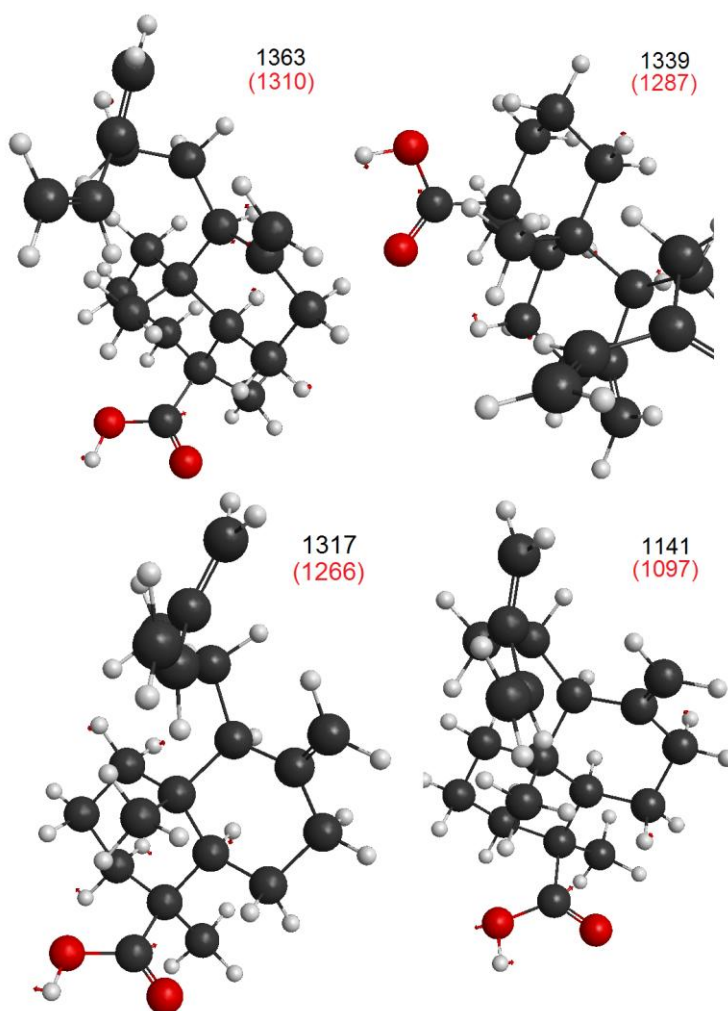


Figura 3. 70. Modos de vibración relacionados con el grupo -C-O-H (banda de tensión C-O) y deformaciones C-O-H en el plano (*i. p.*, *in plan*), y fuera del plano (*o.o.p.*, *out of plane*) en la molécula de ácido *mirceo-comúnico*, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2., en la que se aprecia como en los tres modos también está implicado alguna deformación de $\text{C}^{\text{sp}^3}\text{-H}$ de la molécula.

Los modos vibraciones relacionados con el grupo con las flexiones en el plano C-H (*i. p.*, *in plane*), se muestran en la Tabla 3. 14 y en la Figura 3. 71. NOTA: La señal experimental de 1267 cm^{-1} de la $\nu(\text{C-O})$ podría coincidir con la $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15})$ y la 1383 cm^{-1} experimental conglomerera varios modos.

Modo	Frecuencia teórica	Frec. teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frec. experimental Raman
$\delta_{i.p.}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2\text{ exoc.})$	1453	1397	w	1403 sh	w	1400 w sh
$\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2\text{ Conj.})$, $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2\text{ Conj.})$ y $\delta_{i.p.}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2\text{ exoc.})$	1438 1437	1382 1381	vw vw	1383 w sh	m w	-
$\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2\text{ Conj.})$ y $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2\text{ Conj.})$	1416	1361	w	1363 w sh	w	1361 w
$\delta_{i.p.}(-\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2)$	1407	1352	vw	-	w	1351 sh
$\delta_{i.p.}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15})$	1318	1267**	vw	1267 m**	m	-

Tabla 3. 14. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones en el plano (*i. p.*, *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1}); (**) La banda de 1267 cm^{-1} experimental de la $\nu(\text{C-O})$ podrían coincidir con la $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15})$.

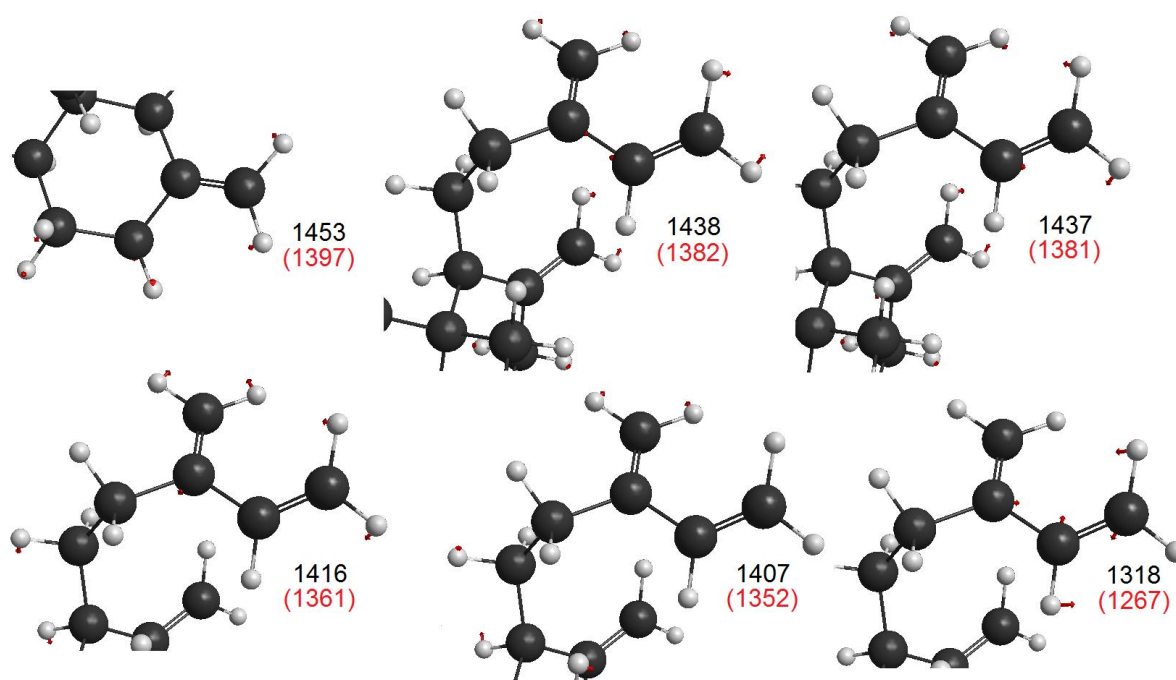


Figura 3. 71. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones en el plano (*i. p.*, *in plane*) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *cis*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

Los modos vibraciones relacionados con las **flexiones fuera del plano C-H** (*o.o.p.*, *out of plane*). Nota: existen otros modos vibracionales en esta región que son

combinaciones de vibraciones fuera del plano de los C-H alquénicos, con flexiones grupos C-H de carbonos saturados, pero se ha preferido sólo poner estos por parecer mucho mayor la contribución de los primeros en la simulación, aparecen en la Tabla 3. 15 y Figura 3. 72.

Modo	Frecuencia teórica	Frecuencia teórica x (f.e.)*	Int. IR teórica	Frecuencia experimental IR	Int. Raman teórica	Frecuencia experimental Raman
$\gamma_{o.o.p.}(-HC^{14}=C^{15}H_2)$ <i>twisting</i>	1022	982	m	993 w sh	w	993 vw sh
$\gamma_{o.o.p.}(-C^{14}H=C^{15})$	1018	964	w	991 w sh	w	988 w
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^{13}=C^{16}H_2)$ <i>twisting</i> y $\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2 \text{ ex.})$ <i>twisting</i>	948	911	vw	-	vw	-
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2 \text{ ex.})$ <i>wagging</i>	939	902	m	902 sh	w	904 m
$\gamma_{o.o.p.}(-RC^{14}=C^{15}H_2)$ <i>wagging</i>	938	901	m		w	
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2 \text{ ex.})$ <i>wagging</i>	934	898	m	892 m sh	w	893 w sh
$\gamma_{o.o.p.}(R_2C^{13}=C^{16}H_2)$ <i>wagging</i>	921	885	m	887 m sh	w	889 m sh

Tabla 3. 15. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones fuera del plano (o.o.p., out of plane) de los C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico. (* f.e., factor de escala; Int.: Intensidad; frecuencias en cm^{-1})

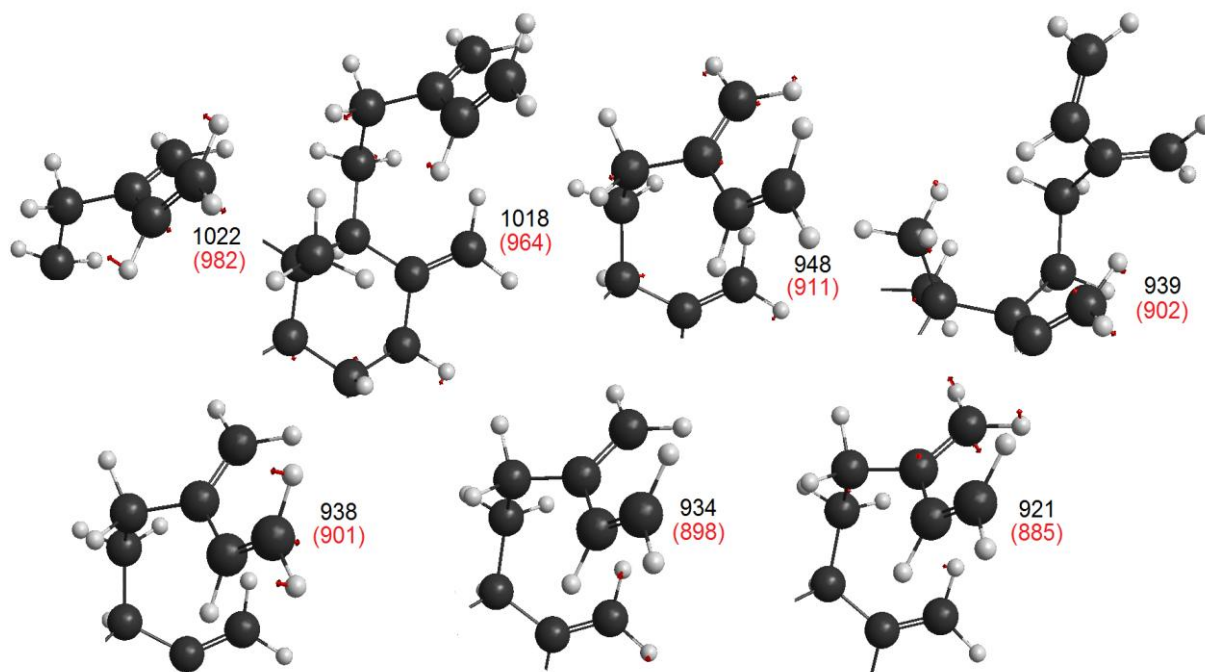


Figura 3. 72. Modos de vibración relacionados con el grupo con las flexiones fuera del plano (o.o.p.) C-H unidos a dobles enlaces en la molécula de ácido *mirceo*-comúnico, representación figurada extraída del cálculo DFT con el programa MacMolPlt v7.4.2.

En la Figura 3. 73 y Figura 3. 74 se muestran los espectros experimentales infrarrojo y Raman del ácido *mirceo-comúnico*, de los que se tratarán en profundidad en los siguientes apartados.

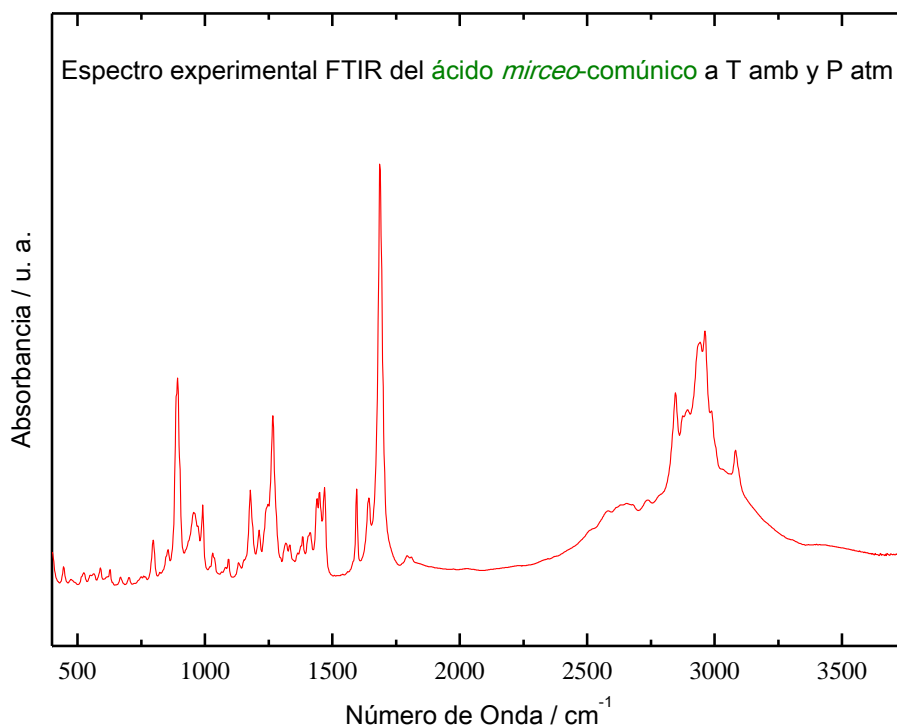


Figura 3. 73. Espectro experimental FTIR del ácido *mirceo-comúnico* a temperatura y presión ambiente.

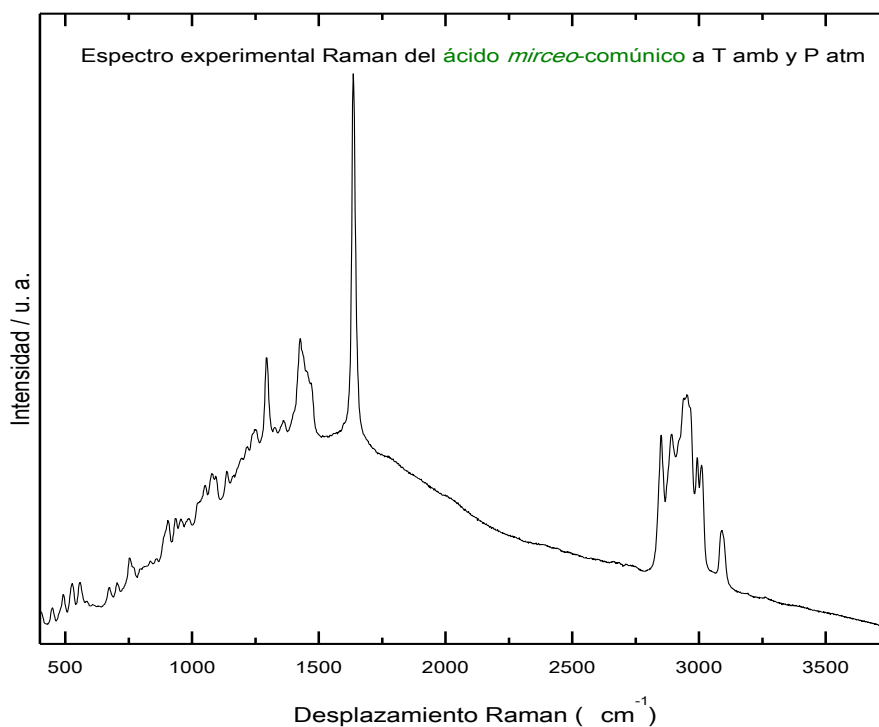


Figura 3. 74. Espectro experimental Raman del ácido *mirceo-comúnico* a temperatura y presión ambiente. ($\lambda = 532 \text{ nm}$)

3.4.4. Experimentos Raman con la Temperatura.

Se han realizado medidas de espectroscopia Raman del ácido *mirceo*-comúnico a diferentes temperaturas *in situ* (entre 25°C y 135°C), con una fuente de excitación láser de $\lambda=532$ nm, en incrementos de 5°C, con estabilización de temperatura de 5 minutos entre cada medida. Recogiéndose como residuo a la temperatura alcanzada un sólido con aspecto totalmente diferente al producto inicial (sólido polvoriento blanco), con un marcado color amarillo-anaranjado (color ámbar/miel característico), mostrado en Figura 3. 75.

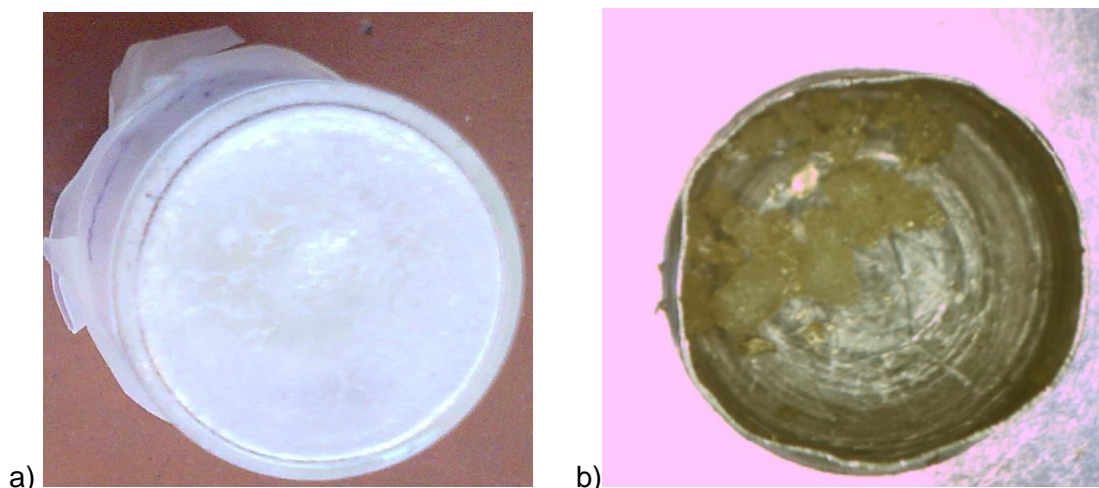


Figura 3. 75. a) ácido *mirceo*-comúnico en condiciones normales b) residuo recuperado tras calentar a 130°C el ácido *mirceo*-comúnico.

En este ciclo de medidas (Figura 3. 76) se aprecia un cambio en el aspecto general entre las medidas de 105°C y 110°C (se corresponde con la posible transición vítrea obtenida con los datos de DFT para estas temperaturas), y que se ve traducido en el espectro Raman en el aumento significativo de fluorescencia de toda la línea base, pero que no llega a eclipsar el espectro totalmente. Esta fluorescencia aumenta aún más entre el tránsito de 120°C y 125°C, que corresponde con los 121°C (T_f) que se sugirió en DSC para el posible punto de fusión. En definitiva, la **transición vítrea del compuesto no nos deja ver con nitidez el cambio característico que se produce en las frecuencias de un compuesto cuando pasa de sólido a líquido**, tal y como se pudo observar para el ácido *trans*-comúnico.

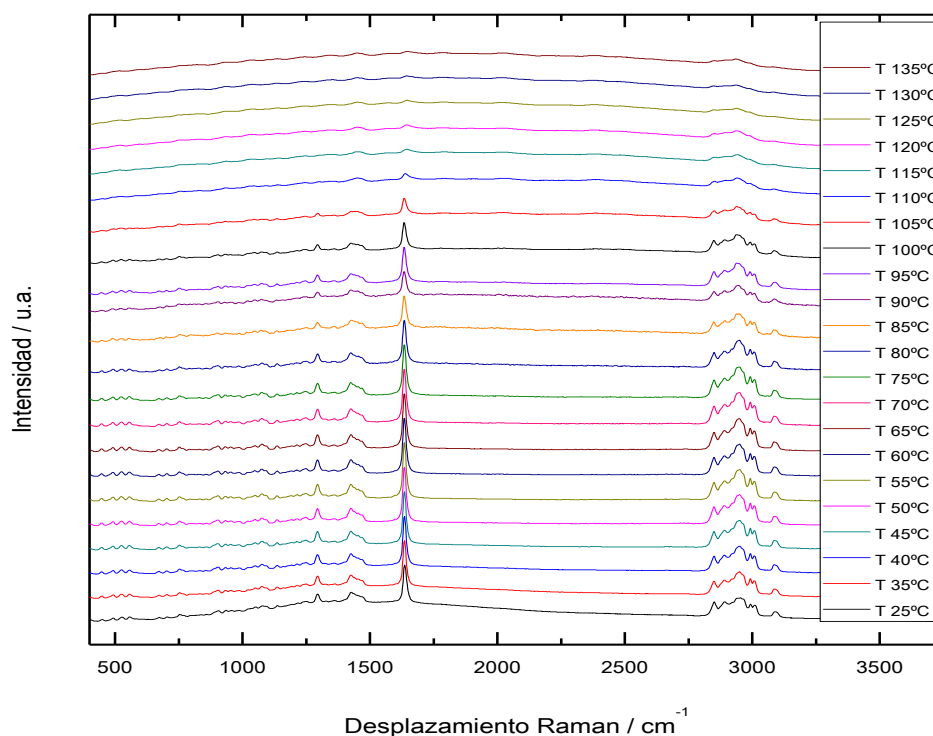


Figura 3. 76. Raman del ácido *mirceo*-común entre 25°C y 135°C, tomados cada 5°C.

Todo esto detalles relacionados con el aumento de la fluorescencia y que hacen elevar la línea base de manera arqueada, se aprecian más claramente haciendo una extracción de espectros a unas temperaturas concretas, como se muestra en la Figura 3. 77, donde son reseñables las diferencia en el espectro general entre las medidas realizadas a 105°C frente a 110°C, fruto de la transición vítrea y, entre las medidas a 120°C y 125°C, es decir, antes y después de la fusión.

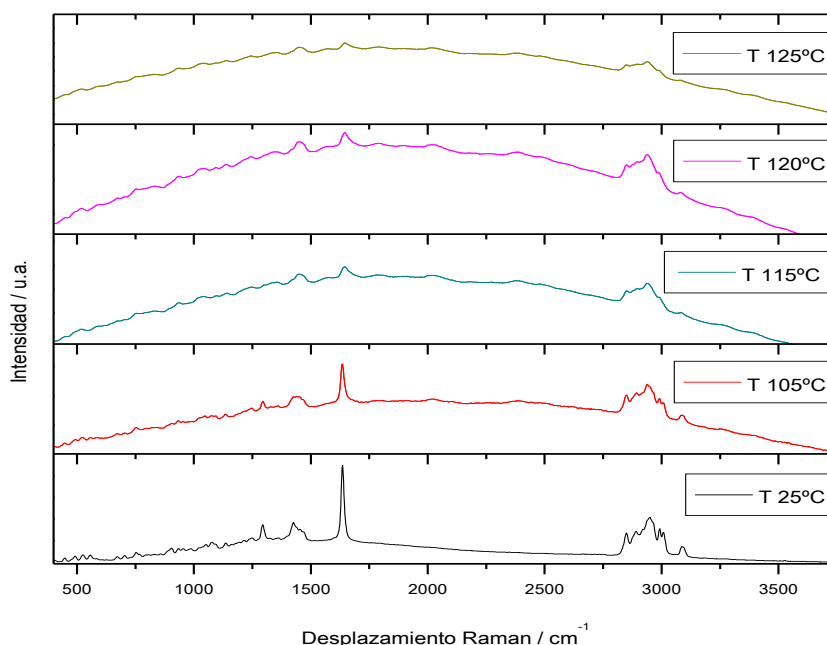


Figura 3. 77. Espectros del ácido *mirceo*-común a 25°C, 105°C, 110°C, 155°C y 120°C, donde se pueden observar los cambios espectrales más significativos que tienen lugar durante el calentamiento.

Combinando los datos de los dos experimentos (DSC y Raman) concretamos la existencia de una transición vítrea entre 106°C y 114°C, y un punto de fusión a $T_f = 121^\circ\text{C}$. En cuanto a los procesos exotérmicos, tienen lugar dos a 127°C y 138°C (éste último coincidiendo con el momento que la fluorescencia no deja ver ya nada del espectro).

En cuanto a las modificaciones y características en los modos de vibración más interesantes que se pueden apreciar para el presente trabajo, cabe destacar:

Zona de tensión C-H unidos a dobles enlaces, ver Tabla 3. 11 y Figura 3. 78, [ν_{as} ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) en 3096 cm^{-1} , ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) y ν_{as} ($\text{C}^{13}\text{R}_2=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) en 3090 cm^{-1} quizás solapados, ν ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}$) en 3031 cm^{-1} , ν_s ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) en 3009 cm^{-1} , ν_s ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) y ν_s ($\text{C}^{13}\text{H}=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) en 2991 cm^{-1} quizás solapado], que muestran las siguientes modificaciones en su estructura de bandas. Entre 105°C y 115°C, que corresponde a la T_g , el conjunto de señales solapadas de los tres primeros modos de 3096 cm^{-1} y 3090 cm^{-1} , se amplía muchísimo en anchura, desplazándose hacia 3081 cm^{-1} (que bien podría deberse al modo ν_{as} ($\text{C}^{13}\text{R}_2=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) oculto en los espectros realizados a temperaturas moderadas o a un nuevo modo), e incluso a 130°C ha desaparecido casi por completo este conjunto. La banda de 3031 cm^{-1} , por su baja intensidad no es evaluable. El modo centrado a 3009 cm^{-1} , es el que sufre un mayor descenso de intensidad durante la T_g , llegando a desaparecer incluso a 115°C, hecho bastante notable, pues es un modo asignado al doble enlace exocíclico, confundiendo junto con su modo contiguo de menor frecuencia (sin olvidar que la fluorescencia puede llegar a enmascarar modos). El pico de 2991 cm^{-1} , desciende de intensidad pero parece estar presente a 120°C y podría deberse al reordenamiento de la propia transición vítrea. La ν (O-H) no es apreciable en Raman experimental, seguramente por tratarse de un sólido carboxílico dimerizado en su forma sólida.

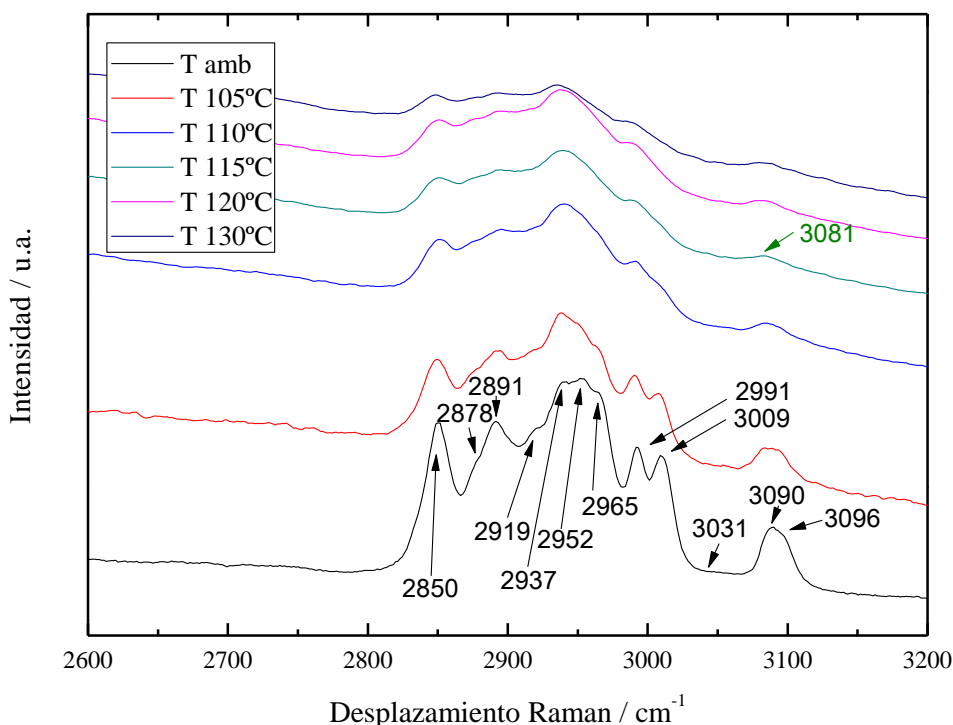


Figura 3. 78. Región del espectro del ácido *mirceo-comúnico*, de las tensiones C-H unidos a dobles enlaces.

Para completar la asignación Raman, se tratarán los modos de tensión C-H de los CH, -CH₃ y -CH₂-. Estos aparecen a ν_{as} (CH₃) a 2965 cm⁻¹, ν_{as} (CH₂) a 2952 cm⁻¹, ν_s (CH₃) a 2937 cm⁻¹, ν_s (CH₂) a 2919 cm⁻¹ y 2891 cm⁻¹, ν (R₃C⁵H puente) a 2878 cm⁻¹ como hombro y la ν (R₃C⁹H) a 2850 cm⁻¹. Con la temperatura todas ellas aumentan aún más en anchura, en este sector parecen acaecer también una serie de cambios en la estructura de bandas (en especial en los modos asimétricos), que también podrían deberse a la reordenación propia de la T_g y de la T_f.

En la zona de las frecuencias de las **tensiones de los doble enlaces** (ver Tabla 3. 12 y Figura 3. 79), se encuentra la señal más intensa del espectro Raman ν_s (C=C) de los dobles enlaces conjugados centrada a 1635 cm⁻¹ a 25°C; conforme la temperatura del experimento va aumentando, la intensidad de esta banda va decayendo a la par que ensanchándose), principalmente más allá de los 110°C, (y al unísono con el aumento de la fluorescencia en el espectro general, que es la principal responsable de que las frecuencias caigan en intensidad). La ν_{as} (C=C) emplazada a 1597 cm⁻¹, debido a su baja intensidad no la consideraré evaluable.

De las **vibraciones relacionadas con el conjunto C-O-H** (Tabla 3. 13 y Figura 3. 79), se ve en el espectro experimental Raman la ν (C-O) a 1292 cm⁻¹, que decrece con la temperatura en intensidad y, $\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H) 1093 cm⁻¹, que a su vez tiene muy baja intensidad, debido a que en Raman no son modos muy activos. Este motivo unido al aumento de la fluorescencia del producto resultante, y que oculta dichas señales, no nos permite sacar conclusiones de estos modos.

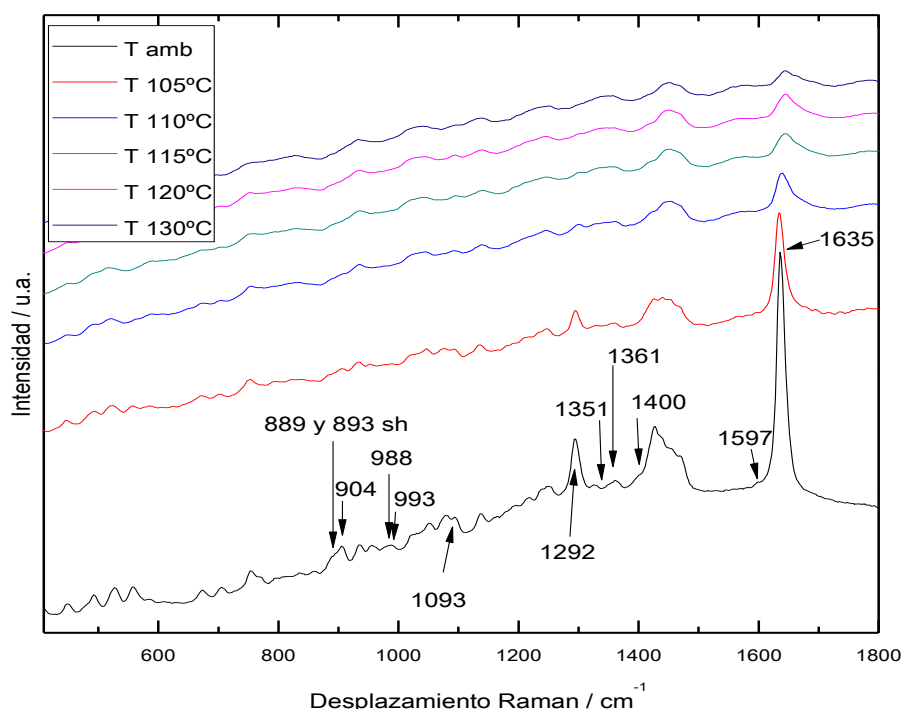


Figura 3. 79. Región espectral de los dobles enlaces (C=C exocíclicos y conjugados, y tensión C=O) junto con la región de las flexiones C-H (fuera y dentro del plano), y el conjunto C-O-H, para el ácido *mirceo-comúnico*.

Los modos vibracionales fruto de las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (Tabla 3. 14 y Figura 3. 79) que aparecen en el espectro experimental Raman son: el modo individual $\delta_{i.p.}$ (-C⁸=C¹⁷H₂ exocíclico) a 1400 cm⁻¹, de manera conjunta $\delta_{i.p.}$ (-HC¹⁴=C¹⁵H₂ conjugado) y $\delta_{i.p.}$ (-C¹³=C¹⁶H₂ conj.) a 1361 cm⁻¹ y, $\delta_{i.p.}$ (-

$C^{13}H=C^{16}R$ -) a 1351 cm^{-1}], la primera que se muestra como hombro parece desaparece incluso a 105°C , mientras que las otras dos bandas solapan con otras señales de frecuencias más bajas, mezclándose con la fluorescencia creciente y resultando difícil sacar consecuencia de este hecho.

Las bandas de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver Tabla 3. 15 y Figura 3. 79) que aparecen en el espectro experimental Raman son: $\gamma_{o.o.p.}$ ($-HC^{14}=C^{15}H_2$) *twisting* a 993 cm^{-1} , $\gamma_{o.o.p.}$ ($-C^{14}H=C^{15}$) a 988 cm^{-1} , el conjunto $\gamma_{o.o.p.}$ ($-R_2C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) *twisting* y $\gamma_{o.o.p.}$ ($-RC^{14}=C^{15}H_2$) *wagging* solapadas a 904 cm^{-1} , $\gamma_{o.o.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) *wagging* a 893 cm^{-1} y, $\gamma_{o.o.p.}$ ($R_2C^{13}=C^{16}H_2$) *wagging* C16 a 889 cm^{-1} . Estas 5 señales, con sus hombros y solapamientos, a partir de 110°C , parecen que desaparecen todas, pero puede ser debido al aumento de la línea base, fruto de la fluorescencia del producto resultante.

Por tanto, las únicas conclusiones fiables que podemos extraer de estos experimentos Raman (junto con el DSC), es que los **procesos de T_f y en especial de T_g hacen aumentar la anchura de bandas del ácido mirceo-comúnico y la fluorescencia, hasta tal punto que cuando llegan los procesos exotérmicos de 127°C y 138°C (que a su vez llevan consigo más aumento de fluorescencia), las modificaciones en las bandas no son visibles.**

3.4.5. Experimentos Infrarrojo con la Temperatura.

El producto obtenido en el experimento anterior, elevado hasta los 140°C en la placa calefactora Linkam, posteriormente fué templado a temperatura ambiente y medido por espectroscopia infrarroja (FTIR). Viendo que el aspecto de la propia muestra (ver Figura 3. 80), así como el de su espectro infrarrojo mostraba cambios irreversibles, otras alícuotas del ácido mirceo-comúnico fueron sometidas a mayores temperaturas en horno cerámico directamente (210°C , 290°C y 340°C), y posteriormente templadas a temperatura ambiente, para completar el estudio a temperaturas extremas por espectroscopia infrarroja. De estas muestras se intentó medir su espectro Raman con $\lambda=532\text{ nm}$, pero la fluorescencia de las muestras impidió que obtuviéramos los resultados deseados, por lo que solamente se midió de ellas el espectro FTIR una vez enfriadas.



Figura 3. 80. Residuo recuperado a 340°C calentado al aire de los ácidos labdánicos usados en el presente trabajo, donde estos parecen que se han carbonizado por completo, pero que al realizar su espectro IR, se observa que no es así.

Los resultados de estos experimentos se muestran a continuación:

El modo ν (O-H) en 3480 cm^{-1} no parece ser muy activo en IR experimental, quizás debido a que el isómero *iso*- se encuentra dimerizado en su estado sólido. De la región de las **tensiones C-H unidos a dobles enlaces** destacar (ver Figura 3. 81), las tensiones C-H simétrica y anti-simétrica del doble enlace exocíclico [ν_{as} ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exoc.) a 3095 cm^{-1} y ν_s ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exoc.) a 3009 cm^{-1}] en el espectro infrarrojo no son de mucha intensidad y se encuentran embebidas en otras bandas como hombros, y ya en el espectro de 140°C no se aprecian apenas, habiendo desaparecido por completo a 290°C . Sin embargo, las tensiones C-H simétrica y anti-simétrica de los dobles enlaces conjugados de los C15 y C16 [solapadas ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) y ν_{as} ($\text{C}^{13}\text{R}_2=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) en 3081 cm^{-1} y, también solapadas ν_s ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) y ν_s ($\text{C}^{13}\text{R}_2=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) a 2987 cm^{-1}], parece que permanecen a 140°C , si bien es verdad que la señal de 3009 cm^{-1} , se encuentra muy oculta en la estructura general de bandas a menor frecuencia y podría enmascarar algún hecho acontecido con el tratamiento térmico. A 290°C ya no existen estas dos señales.

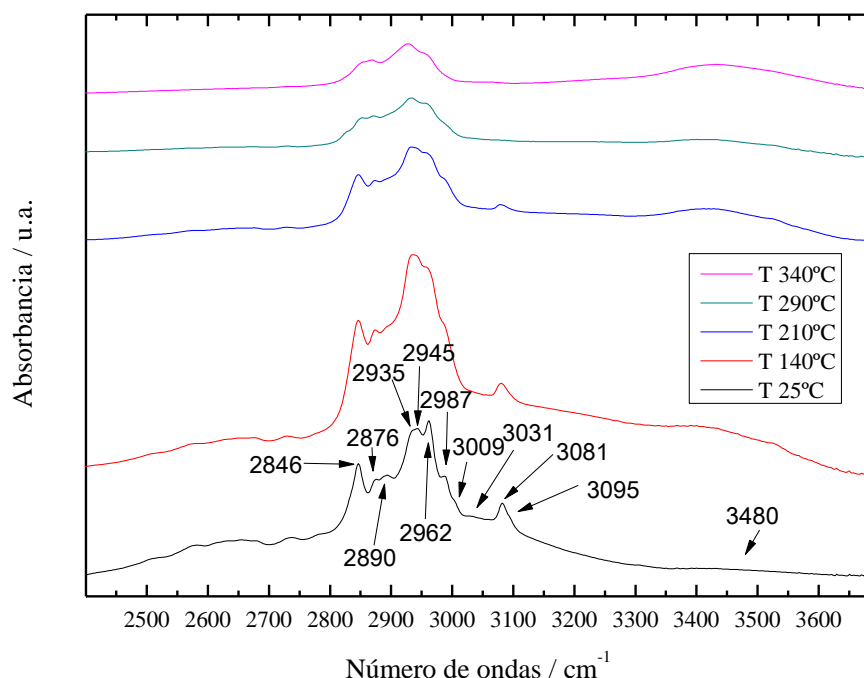


Figura 3. 81. Comparativa de los espectros infrarrojo del ácido *mirceo*-comúnico a temperatura ambiente pero, tras haber sido sometido previamente a diferentes temperaturas. Región $2600\text{-}3750\text{ cm}^{-1}$.

Para completar la asignación IR, se tratarán los modos de tensión C-H de los CH, -CH₃ y -CH₂-. Estos aparecen a ν_{as} (CH₃) a 2962 cm^{-1} , ν_{as} (CH₂) a 2945 cm^{-1} , ν_s (CH₃) a 2935 cm^{-1} , ν_s (CH₂) oculta a 2919 cm^{-1} pero si está presente a 2890 cm^{-1} , ν (R₃C⁵H puente) a 2876 cm^{-1} y ν (R₃C⁹H) a 2846 cm^{-1} . Con la temperatura todas ellas aumentan aún más en anchura. Es destacable, en esta zona, la rebaja de intensidad a 140°C de las bandas centradas a 2962 cm^{-1} y 2890 cm^{-1} , que terminan desapareciendo a 210°C por completo.

Continuando con el análisis de la región de las **tensiones de los dobles enlaces**, mostrado en la Figura 3. 82, se aprecia que aquí se encuentra la frecuencia más intensa del espectro FTIR a 25°C del ácido *mirceo*-comúnico, que pertenece a la $\nu(\text{C}=\text{O})$ centrada en 1686 cm^{-1} ; ésta se encuentra quizás un poco baja en frecuencia para las

características de este ácido carboxílico, lo que podría sugerir que exista algo, (como puedan ser enlaces de hidrógeno, dímeros,...etc.) en la estructura que debilite este enlace y lo hayan hecho bajar en frecuencia; todo hace pensar que le sucede como al isómero *trans*- que en su forma sólida se encuentra dimerizado. Además, esta banda, a 140°C se desplaza a mayor frecuencia, esto es a 1694 cm⁻¹, formándose paralelamente un hombro a mayor número de onda (1729 cm⁻¹), parecido al que se formaba también en el ácido *trans*-común en el residuo recuperado a 175°C. A medida que ha tenido lugar el espectro FTIR a diferentes temperaturas (210°C y 290°C), este conjunto de bandas ha perdido intensidad, llegándose a solapar entre ellas, surgiendo otro segundo hombro a 290°C y que sigue presente a 340°C, centrado a 1768 cm⁻¹, frecuencia más propia de la zona de tensión de los C=O carboxílicos e incluso de los ésteres (pero mucho más bajo de la región donde aparecen las lactonas); todos estos datos sugieren lo mismo que para el isómero *trans*-, que este hombro intenso de 1729 cm⁻¹, es debido a la pérdida de dimerización en la estructura y las bandas de 1610 y 1768 cm⁻¹ fruto de la formación de anhídros carboxílicos en el conjunto de la estructura. Por otra parte, del hombro que conforman los modos ν_s (C⁸=C¹⁷ exocíclico) a 1644 cm⁻¹ y ν_{as} (C=C conjugado) centrado a 1639 cm⁻¹ a temperatura ambiente, en la medida del residuo recuperado a 140°C, parece que el doblete aumenta en intensidad en la frecuencia de 1644 cm⁻¹, y decae en la señal de más baja frecuencia, cambiando el aspecto general del doblete. A 210°C sigue presente este conjunto con incremento de la anchura, pero a 290°C ya ha desaparecido por completo. También el modo ν_s (C=C conjugado) centrado a 1594 cm⁻¹ temperatura ambiente, sufre una bajada de intensidad muy significativa a 140°C, dejándose de apreciar ya casi incluso a 210°C, para desaparecer por completo a 290°C.

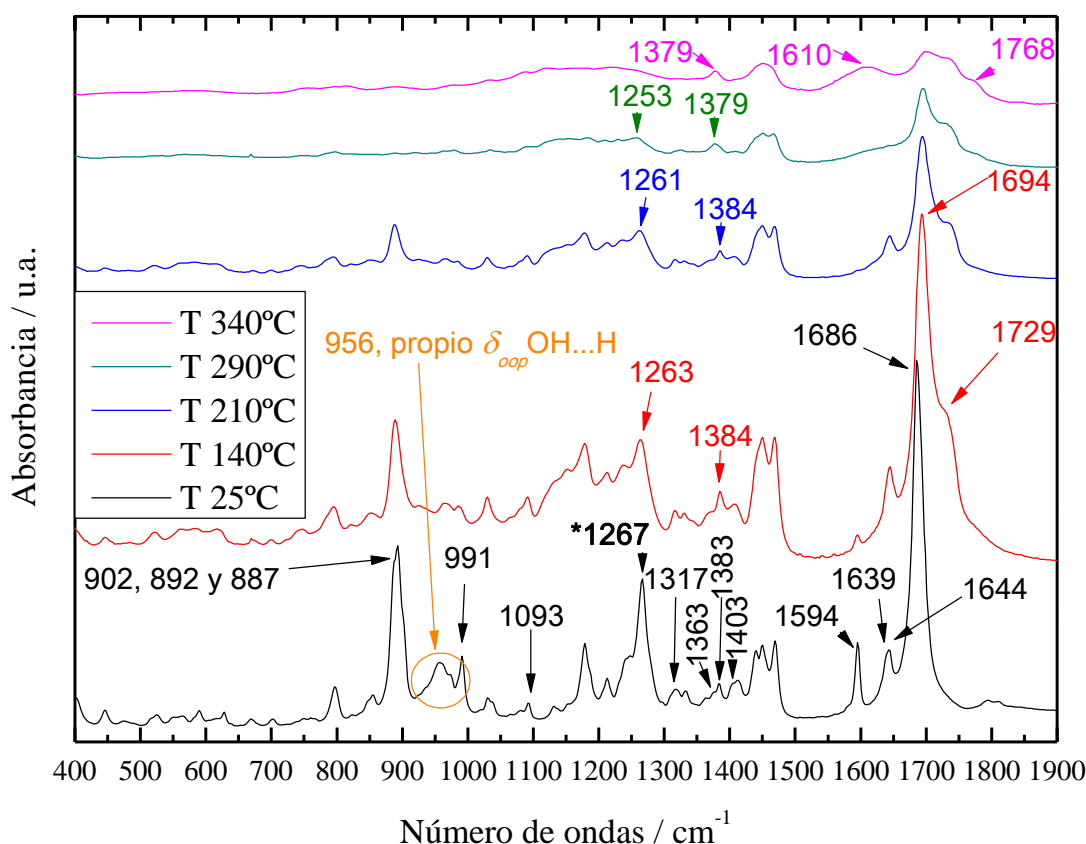


Figura 3. 82. Espectros infrarrojos del ácido *mirceico*-común tras haber sido sometidos a diferentes temperaturas, zona espectral 400-1900 cm⁻¹; (*) La banda de 1267 cm⁻¹ experimental de la ν (C-O) podrían coincidir con la $\delta_{i.p.}$ (C¹⁴H=C¹⁵).

Las **vibraciones del conjunto C-O-H** aparecen a (Figura 3. 82): $\delta_{i.p.}$ (C-O-H) 1317 cm^{-1} , ν (C-O) 1267 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}$ (C-O-H) 1093 cm^{-1} , con la particularidad de que la frecuencia de 1267 cm^{-1} (marcada en la figura con *) coincide con la vibración del modo de flexión fuera en el plano $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}$), lo que dificulta la asignación y seguimiento espectral. La señal centrada a 1317 cm^{-1} , a 140°C pierde anchura y se estiliza en anchura, a 210°C sigue presente, pero más allá de 290°C no es significativa. La frecuencia de 1267 cm^{-1} (*inciso de que es una banda con doble asignación a una flexión $\text{C}^{\text{sp}2}\text{-H}$*), pierde intensidad, gana anchura y se desplaza hacia menores frecuencias, 1263 cm^{-1} a 140°C , 1261 cm^{-1} a 210°C y 1253 cm^{-1} a 290°C para terminar desapareciendo. El modo de 1093 cm^{-1} , parece quedar intacto hasta los 210°C , perdiendo mucha intensidad y ensanchándose a mayores temperaturas. A 956 cm^{-1} , existe otra señal muy ancha, y a la que no me he referido en las tablas por no aparecer en DFT, que la literatura asocia a la $\gamma_{o.o.p.}$ OH...H, de los enlaces de hidrógeno a formas dimerizadas, esta señal a 140°C pierde intensidad, lo que podría estar asociado a la pérdida de dimerización.

Las bandas resultado de las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (también en Figura 3. 82) son: $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) a 1403 cm^{-1} , dos picos a 1383 cm^{-1} y 1363 cm^{-1} ; el de 1383 cm^{-1} que llevan implícito la vibración combinada de tres modos [$\delta_{i.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado), $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) y $\delta_{i.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico)], y el de 1363 cm^{-1} la combinación de dos [$(\delta_{i.p.})$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conj.) y $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conj.)], y por último, $\delta_{i.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{R}-$) a 1267 cm^{-1} , banda coincidente con ν (C-O). Tiene las cuatro señales en común que son señales débiles en IR a 25°C . A 140°C , la frecuencia de 1403 cm^{-1} , no se modifica en características, pero sí el hombro anexo que tiene a mayor frecuencia (**quizás es significativo de la aparición de nuevos dobles enlaces simples**), a 210°C aún está presente y no es hasta 290°C cuando se atenúa su intensidad. La señal de 1383 cm^{-1} , del que hay que tener en cuenta que es combinación de muchas flexiones $\text{C}^{\text{sp}2}\text{-H}$ de la molécula, a 140°C cambia el aspecto haciéndose más marcado y se desplaza a 1384 cm^{-1} (es posible que sea un nuevo modo que ha surgido), permanece a 210°C , bajando en frecuencia a 1379 cm^{-1} a 290°C y 340°C , no muestra signos de cambio hasta los 290°C , traducidos en un desplazamiento hacia menores frecuencias (1253 cm^{-1}). En referencia a la banda de 1267 cm^{-1} , común en frecuencia con ν (C-O) ya fue tratado su cambio anteriormente.

De los modos de vibración de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (en detalle en Figura 3. 83), destacan a temperatura ambiente: $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *twisting* a 993 cm^{-1} con el hombro a 991 cm^{-1} de $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}$); conformando un único pico a 902 cm^{-1} el modo $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) *wagging* y $\gamma_{o.o.p.}$ ($-\text{RHC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$) *wagging*, y casi solapados con el anterior, $\gamma_{o.o.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) *wagging* a 892 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}$ ($\text{R}_2\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2$) *wagging* a 887 cm^{-1} . A 140°C , las frecuencias de 991 cm^{-1} y 988 cm^{-1} prácticamente han desaparecido (**sugiere pérdida de conjugación**). Y del conjunto de las bandas de 902 cm^{-1} , 892 cm^{-1} y 887 cm^{-1} , pierde intensidad redondeándose la forma del conjunto a 140°C (y centrándose a 889 cm^{-1}), quizás sea debido a la aparición de nuevos modos resultado de nuevos dobles enlaces simples. Esta banda no desaparece en su conjunto hasta los 290°C .

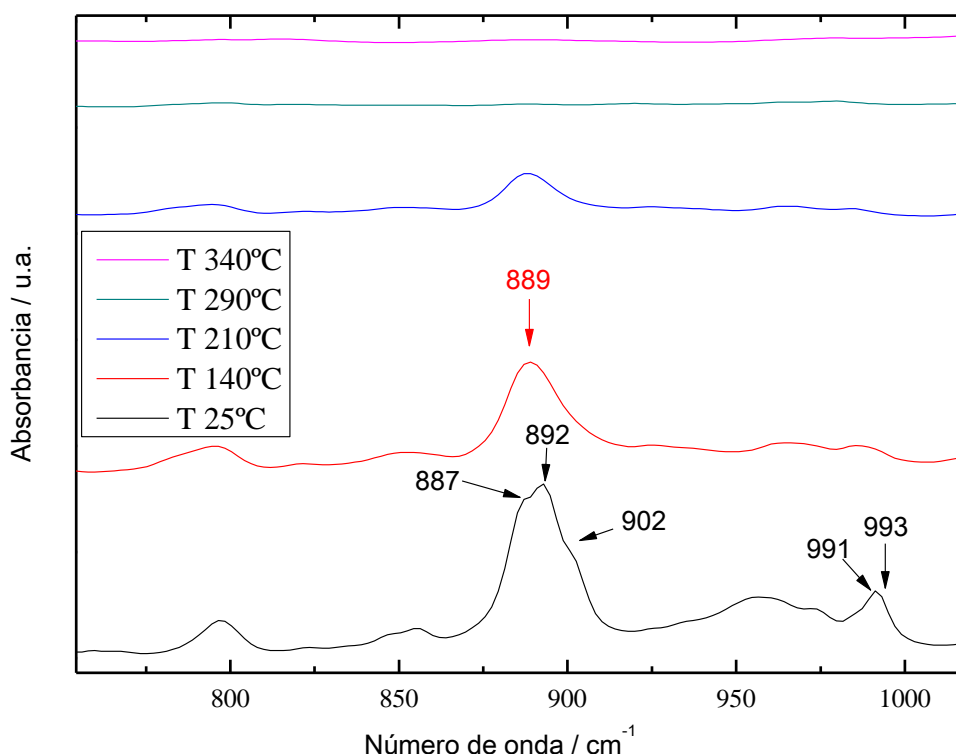


Figura 3. 83. Espectros infrarrojos del ácido *mirceo-comúnico* tras haber sido sometidos a diferentes temperaturas, zona espectral 750-1150 cm^{-1} .

Para poder sacar alguna conclusión de los datos de IR con la temperatura, nos apoyaremos en los trabajos de Pascual-Teresa et al (1973)^{1,6}, en los que tratan la existencia de **un dímero del ácido mirceo-comúnico** presente en los extractos del *Juniperus Oxycedrus* (mostrado el aspecto molecular en Figura 3. 84), en forma de aceite a temperatura ambiente; enzimáticamente y químicamente la existencia de la forma a) es más estable y probable de formar.

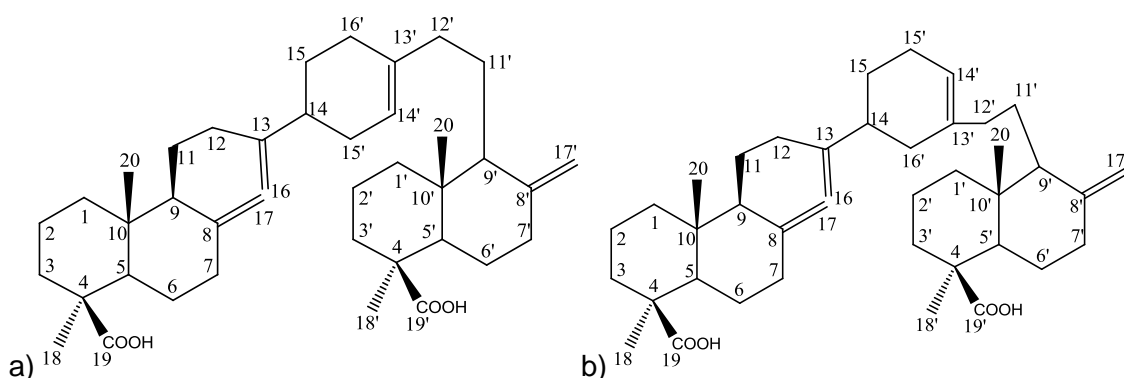


Figura 3. 84. Aspecto de los dos posibles dímeros del ácido *mirceo-comúnico*. Según Pascual-Teresa et al. (1973)^{1,6} la forma a) química y biológicamente, siendo una sustancia aislada de las arcéstidas del *Juniperus Oxycedrus*.

Este dímero se habría formado por una reacción tipo Diels-Alder, lo que explicaría por un lado la existencia del primer proceso exotérmico del DSC y por otro el ensanchamiento de las bandas donde están presentes los dobles enlaces o las flexiones C-H que impliquen a estos. El segundo proceso exotérmico muy próximos

al primero, ya sí sería una polimerización en mayor medida de los monómeros (o quizás de alguna manera participen estos dímeros o se queden atrapados embebidos en la estructura polimérica posterior), descartando la formación de la forma dimérica b), pues en la referencia se habla de aceite a temperatura ambiente, y los residuos recuperados son sólidos con un aspecto y color muy diferente al isómero *mirceo*- con el que se comienza el experimento. A su vez que el dímero formado sea un aceite a temperatura ambiente, explicaría que en el segundo calentamiento de DSC, no aparezca un punto de fusión. **La formación del complejo dieno+dienofilo para dar lugar a una reacción Diels-Alder**, requeriría reestructuraciones internas de la molécula para conseguirse las disposiciones idóneas para que tengan lugar estas, esta disposición idónea parece conseguirse **durante la transición vítrea** que tantos cambios genera en el espectro Raman. Más allá de los 210°C comienzan a aparecer indicios de carboxilaciones, formación de anhídros y pérdidas de dobles enlaces propios de la “polimerización de maduración). **La aparición del hombro a 1729 cm⁻¹, al igual que para los otros dos isómeros, se explicaría en base a la pérdida de dimerización carboxílica y la aparición de un modo asimétrico en la tensión C=O, al formarse dicarboxílos.**

3.4.6. Estudio IR, comparativa calentamiento en atmósfera de N₂ vs. aire.

Al igual que para los otros dos isómeros, aprovechando que se han realizado dos tipos de calentamientos para el ácido *mirceo*-comúnico, esto es, en atmósfera inerte (de N₂) con las técnicas de ATG y DSC, y al aire con la placa calefactora y el horno convencional, se ha tomado el espectro al residuo recuperado en cada técnica y se ha comparado el espectro FTIR de éstos. En la Figura 3. 85 se pueden evaluar los espectros dos a dos del ácido *mirceo*-comúnico, los primeros a la temperatura 210°C y los segundos ambos a 340°C. Los resultados a grandes rasgos, han sido los mismos que los obtenidos para en ácido *trans*-comúnico, esto es, comparando los dos espectros de 210°C, ambos son prácticamente iguales, no existiendo cambios significativos (sólo ligeras variaciones de intensidad) entre ellos. Pero, a 340°C se aprecian grandes cambios en el espectro y no sólo en intensidades, sino que varía en gran medida el aspecto general del espectro calentado en atmósfera inerte frente al calentado a aire, traducidas en que **la muestra calentada al aire ha sufrido una mayor degradación que la sufrida en atmósfera inerte, por lo que se puede concluir que la presencia de O₂ sí que afecta a la maduración del ácido *mirceo*-comúnico** (el residuo recuperado a 340°C en ausencia de N₂ se distingue en la Figura 3. 86, mucho más blanco que los residuos obtenidos por tratamiento térmico al aire). A parte, a 340°C en atmósfera inerte, se aprecia con claridad el hombro que surge en ν (C=O) centrado en 1737 cm⁻¹.

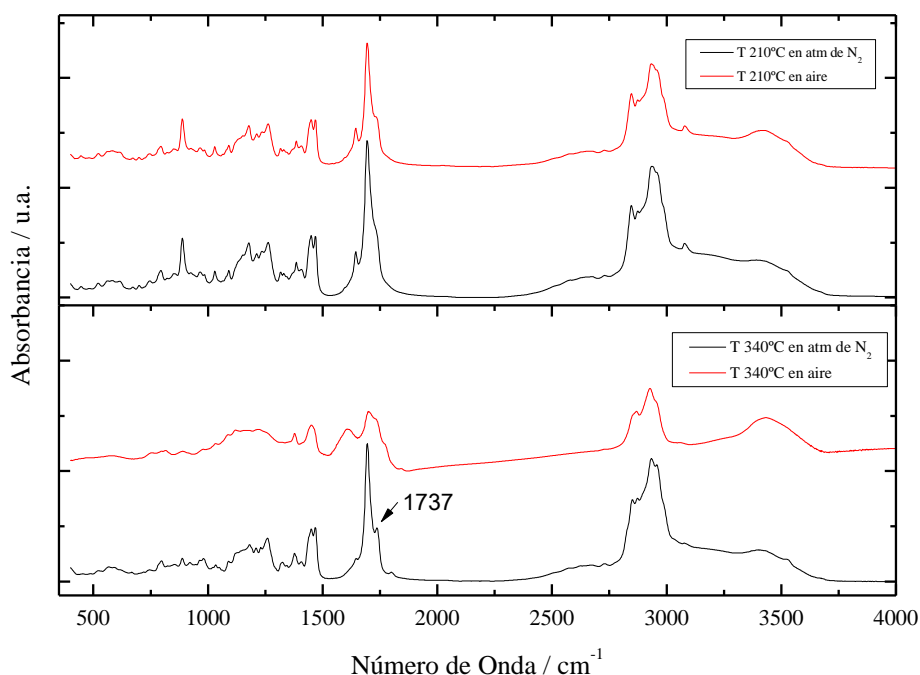


Figura 3. 85. Espectros infrarrojos de ácido *mirceo*-comúnico tras calentamiento a 210°C y 340°C respectivamente, pero en diferentes condiciones ambientales, unos en atmósfera de N₂ y otros al aire (O₂).



Figura 3. 86. Residuo recuperado de ácido *mirceo*-comúnico calentado en atmósfera inerte de N₂ tras tomar su ATG hasta los 340°C, en la cápsula de la izquierda se aprecia ligeramente como incluso hasta calentar a dicha temperatura, permanece con un aspecto blanquecino/amarillento, por el contrario del aspecto carbonizado al que tornaba en el calentamiento a 340°C al aire de la Figura 3. 50.

3.4.7. Estudio IR con la Radiación UV en cámara de envejecimiento.

Se ha sometido al ácido *mirceo*-comúnico a ciclos de luz UV dentro de una cámara de envejecimiento acelerado, para simular de una manera realista, los efectos fotoquímicos de la luz solar sobre dicho compuesto. Estos efectos se han seguido por espectroscopia infrarroja de ATR, cada varios días, tomando espectros de 60 segundos en cada medida (ver Figura 3. 87, para observar el aspecto referido). Dado que horno de UV y el FTIR-ATR estaban en el mismo laboratorio, para evitar desplazamientos de la muestra se realizaban las medidas en el mismo recinto al igual que con el resto de

isómeros. Sólo la medida final a los 117 días, se realizó en pastilla de KBr en el equipo Nicolet Magna IR-750, para la obtención de una mayor resolución.



Figura 3. 87. Aspecto amarillento en que torna el ácido *mirceo-comúnico*, tras someterse a envejecimiento UV. Su aspecto y color no llega al color miel brillante que se obtiene con la temperatura a 140°C.

A continuación en la Figura 3. 88, se presentan los resultados espectrales obtenidos en esos experimentos, que principalmente se traducen en el ensanchamiento de las bandas del espectro FTIR.

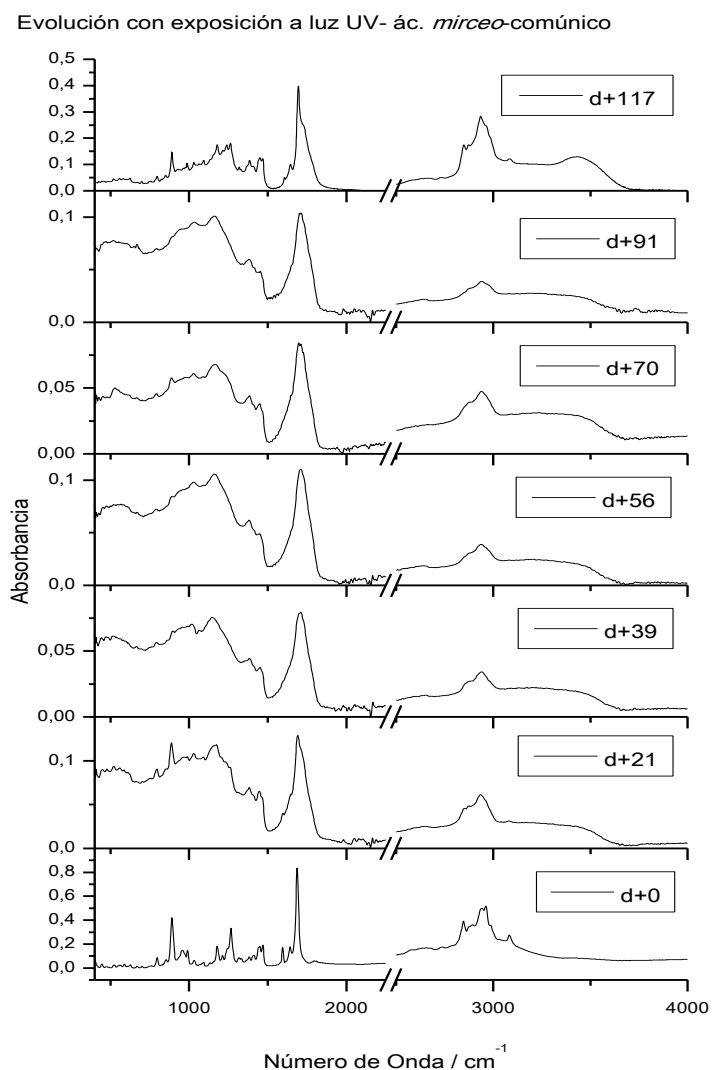


Figura 3. 88. Espectros infrarrojos del ácido *mirceo-comúnico* sometidos a envejecimiento con luz UV durante varios días (d= día cero).

Los cambios producidos en la región del espectro de las bandas de las **vibraciones C-H unidos a dobles enlaces** (ver Figura 3. 89), tras sometimiento de 117 días a luz UV, son prácticamente iguales a los acaecidos en los espectros del ácido *mirceo-comúnico* con la temperatura, quizás con un ensanchamiento de picos más brusco. Las tensiones C-H simétrica y anti-simétrica del doble enlace exocíclico [ν_{as} ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) centrada a 3095 cm^{-1} y ν_s ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) a 3009 cm^{-1} que en el espectro infrarrojo antes del sometimiento a condiciones extremas no son de mucha intensidad y que se encuentran embebidas en otras bandas como hombros], se han suavizado casi por completo tras los 117 días de tratamiento, como sucedió con la temperatura. Por su parte, las tensiones anti-simétricas de los dobles enlaces conjugados de los C15 y C16 [ν_{as} ($C^{14}H=C^{15}H_2$ conjugado) y ν_{as} ($C^{13}R_2=C^{16}H_2$ conjugado)] solapadas entre sí a 3081 cm^{-1} , no parecen sufrir cambio en frecuencia, aunque sí en aspecto por la rebaja de intensidad.

Al igual que ocurre con el tratamiento a alta temperatura, con el de luz UV también es reseñable la rebaja de intensidad de la frecuencia centrada a 2962 cm^{-1} (de las ν_{as} (CH_3)), pero no tanto de la de 2894 cm^{-1} (ν_s (CH_2)), sin ninguna razón aparente, siendo la única explicación razonable fruto del ensanchamiento de bandas que las hace solapar.

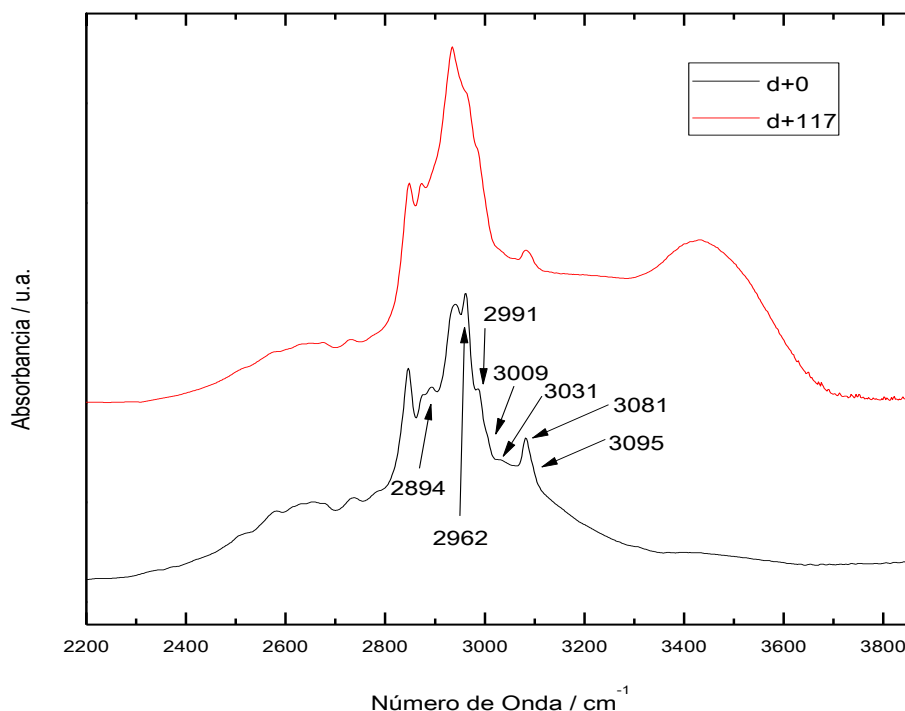


Figura 3. 89. Zona espectral infrarroja de $2300\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, del ácido *mirceo-comúnico* antes y tras someterse a envejecimiento de UV 117 días.

La banda ancha de $3400\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ que nace tras envejecimiento de 117 días puede ser debida al agua higroscópica de la pastilla de KBr con la que se realiza el espectro final, pues es extraño que ya aún no apareciera a los 91 días de experimento que se midió por ATG (volver a Figura 3. 89).

Lo más reseñable de la región de las **tensiones de los dobles enlaces** (mostrado en la Figura 3. 90), tras 117 días de exposición, es el enorme aumento de la anchura de las señales, en especial la $\nu(C=O)$ a 1686 cm^{-1} , medido en condiciones normales, y que se desplaza hacia mayor frecuencia (a 1694 cm^{-1}). El aumento de anchura de banda en

gran parte es debido a la aparición de un hombro a 1729 cm^{-1} , tal y como sucedía en los experimentos a alta temperatura. Sobre las $\nu_{as}(\text{C}=\text{C})$ y $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ centradas a 1639 cm^{-1} y 1594 cm^{-1} respectivamente, decir que tras el envejecimiento por UV, ambas frecuencias bajan de intensidad (en especial $\nu_s(\text{C}=\text{C})$), y se desplazan hacia mayores frecuencias (1643 cm^{-1} y 1606 cm^{-1} respectivamente). Este desplazamiento es posible que no sea tal, y sea debido a la aparición de nuevos modos ($\text{C}=\text{C}$) de vibración, producto de la dimerización que seguramente haya estado aconteciendo.

En cuanto a las **bandas relacionadas con el conjunto -C-O-H** (ver Figura 3. 90), es reseñable destacar que de los tres modos [$\delta_{i.p.}(\text{C-O-H})$ 1317 cm^{-1} , $\nu(\text{C-O})$ 1267 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}(\text{C-O-H})$ 1093 cm^{-1}], el único que sufre cambios reseñables es el modo de 1317 cm^{-1} , que baja significativamente de intensidad en el espectro a los 117 días de exposición, pero hay que recordar que esta señal coincide con la vibración del modo de flexión fuera en el plano $\delta_{i.p.}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{R}-)$ y pudiera deberse a pérdida de contribución de este modo.

De las **flexiones en el plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver Figura 3. 90), destacaré sólo aquellos que sufren cambios significativos, esto es, las dos bandas a 1383 cm^{-1} y 1363 cm^{-1} , que conforman la vibración combinada de tres modos [$\delta_{i.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado, $\delta_{i.p.}(-\text{R}_2\text{C}^{13}=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado) y $\delta_{i.p.}(\text{R}_2\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico)], que en su conjunto tras el tratamiento de envejecimiento acelerado, se estilizan en un pico ancho de mayor intensidad (a 1384 cm^{-1}), tal y como sucedía con la temperatura.

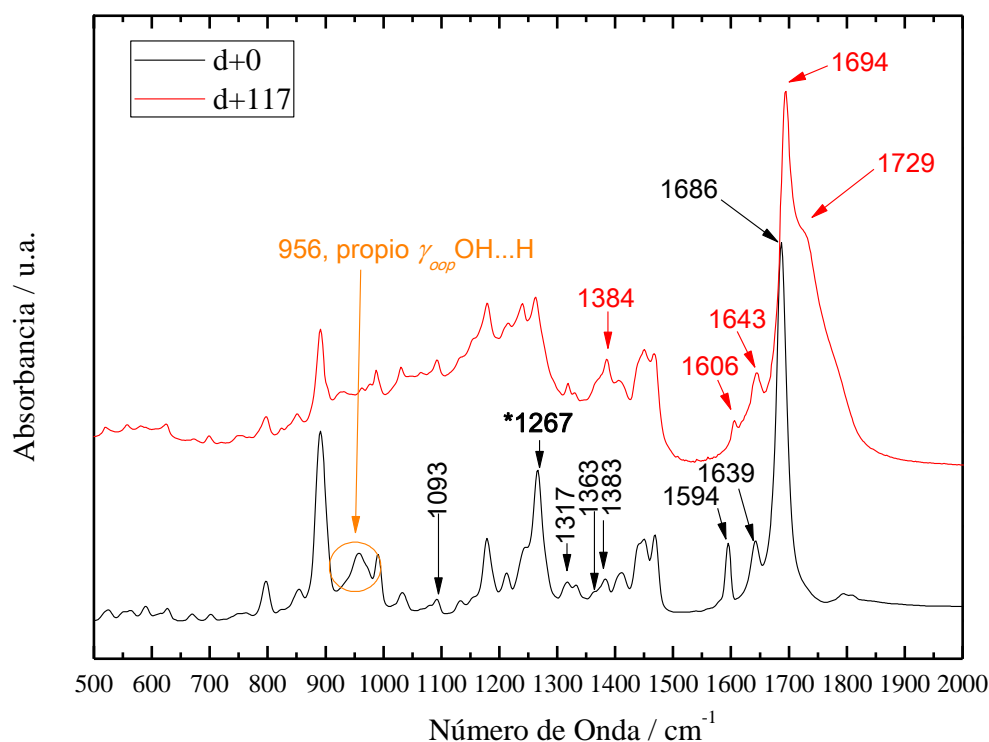


Figura 3. 90. Zona espectral infrarroja de $500\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$, del ácido *mirceo*-comúnico antes y tras someterse a envejecimiento de UV durante 117 días.

De los modos de vibración de las **flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces** (ver Figura 3. 91), y su evolución con la radiación destaca: $\gamma_{o.o.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2)$ *twisting* a 993 cm^{-1} , $\gamma_{o.o.p.}(-\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15})$ a 991 cm^{-1} , que al igual que se dijo en la sección del estudio con la temperatura, conforman un doblete ancho; tras el proceso de envejecimiento, se desplazan en conjunto hacia 887 cm^{-1} , por lo que puede sugerir descenso en intensidad del modo $\gamma_{o.o.p.}(-\text{HC}^{14}=\text{C}^{15}\text{H}_2)$ *twisting*, aunque lo más probable es

que se deba a la aparición de nuevos modos de vibración de flexiones fuera del plano al surgir nuevos dobles enlaces al dimerizarse el isómero *mirceo*-. Centrado a 892 cm^{-1} , existe una acumulación de modos de vibración en una sola banda muy ancha: el modo $\gamma_{o.o.p.}(-R_2C^8=C^{17}H_2\text{ exocíclico})$ wagging y $\gamma_{o.o.p.}(-HC^{14}=C^{15}H_2)$ wagging a 902 cm^{-1} de manera conjunta entre sí, $\gamma_{o.o.p.}(R_2C^8=C^{17}H_2\text{ exocíclico})$ wagging a 892 cm^{-1} y $\gamma_{o.o.p.}(R_2C^{13}=C^{16}H_2)$ wagging a 887 cm^{-1} . **Tras el proceso de envejecimiento este triplete se centra en 889 cm^{-1} , lo que podría corroborar de nuevo la formación de nuevos modos de vibración tras haber habido una reacción tipo Diels-Alder.**

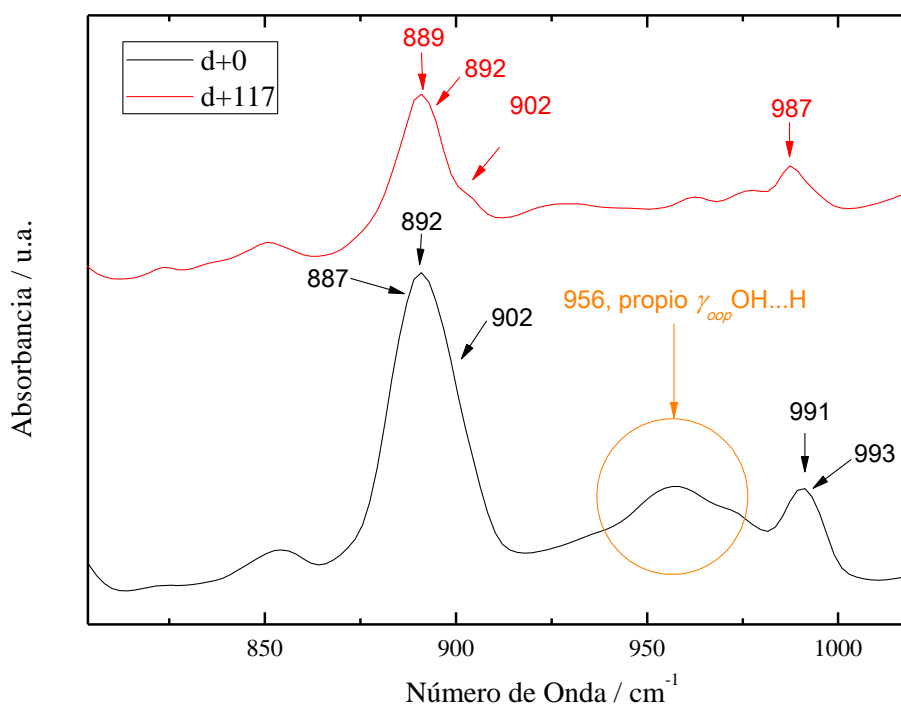


Figura 3. 91. Zona espectral infrarroja de $700\text{--}1050\text{ cm}^{-1}$ para valorar las flexiones fuera del plano de los C-H unidos a dobles enlaces, del ácido *mirceo*-comúnico antes y tras someterse a envejecimiento de UV durante 117 días.

A 956 cm^{-1} , existe otra frecuencia de características muy anchas que como ya se comento en la sección del estudio con la temperatura, la literatura la asocia a la $\gamma_{o.o.p.}\text{ OH...H}$, **de los enlaces de hidrógeno**, esta banda tras los 117 días de tratamiento prácticamente desaparece, hecho que estaría en sintonía con la pérdida de dimerización carboxílica.

3.4.8. Estudio Raman con la presión.

Los experimentos realizados con el ácido *mirceo*-comúnico, bajo presión han consistido en alojar la muestra en una celda de zafiro SAC, dentro de un *gasket* de oro, junto con unos granos de diamante y de rubí como detectores de presión, aunque en estos experimentos Raman ($\lambda=532\text{ nm}$), sólo se ha utilizado la señal del diamante para la medida cuantitativa de ésta. No se ha utilizado medio hidrostático externo, siendo la propia muestra el medio transmisor de la presión. La presión máxima que se ha alcanzado en el interior de la celda, para esta batería de experimentos, ha sido de $4,7\text{ GPa}$ (mostrado en la Figura 3. 92).

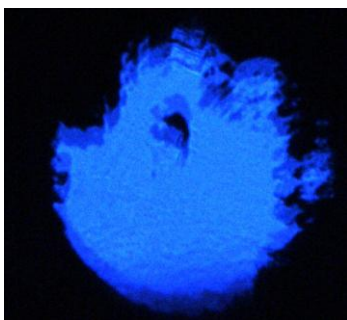


Figura 3. 92. Detalle del interior de la celda con la muestra de ácido *mirceo*-comúnico y un grano de diamante como sensor de presión, a 4,7 GPa, en la que se puede observar como el habitáculo va perdiendo su forma redondeada a medida que aumenta ésta.

El espectro Raman del ácido *mirceo*-comúnico, en la región de las **tensiones C-H**, sólo ha podido ser medido hasta 1,5 GPa (ver Figura 3. 93), ya que la creciente cola de fluorescencia de los zafiros utilizados como yunques en las celdas SAC, no permite hacer un seguimiento preciso más allá de esta presión. Como se puede apreciar en los mismos espectros a 0,1 MPa, 0,7 GPa y 1,5 GPa, se produce como era de esperar, ensanchamiento y desplazamientos de las bandas en un orden de 2-3 cm^{-1} propio del efecto de la compresión de los enlaces con la presión sobre la muestra. A 0,7 GPa aparece un desdoblamiento de señales a 3007 cm^{-1} y 3015 cm^{-1} , asociado con un descenso en intensidad respecto a la banda originaria a presión atmosférica [zona ν_s ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) en 3009 cm^{-1}]. Existen variaciones, traducidas en aumento de intensidad (además de ensanchamiento de éstas) centrado a 2952 cm^{-1} y modificaciones en 2877 y 2890 cm^{-1} , región de las tensiones de los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ (zona de 2850-2980 cm^{-1}), que quizás son fruto de empaquetamientos y cambios tridimensionales en el seno de las propias moléculas.

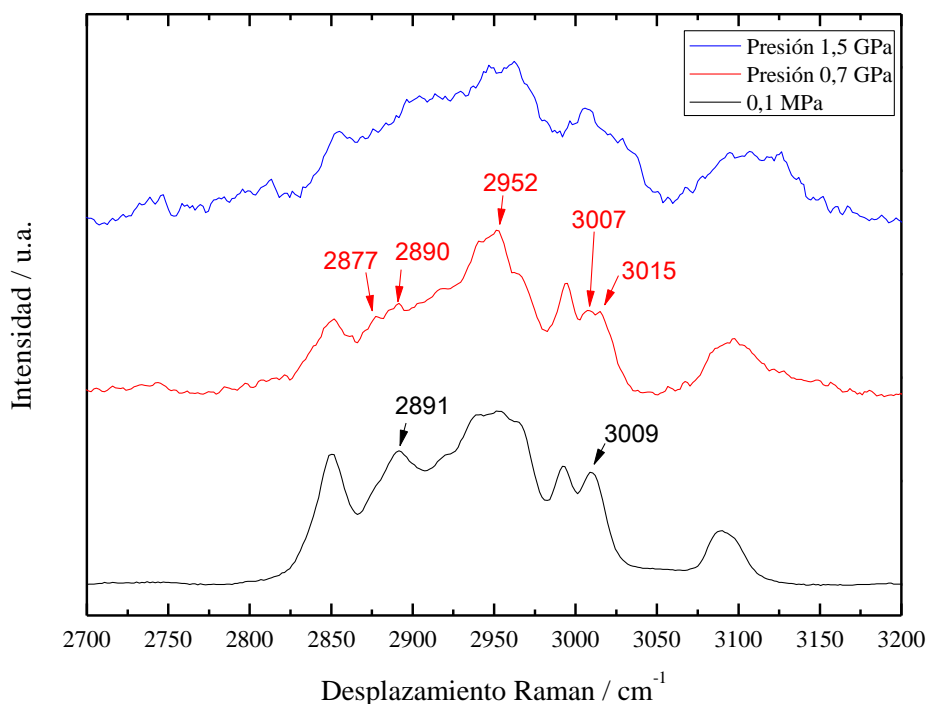


Figura 3. 93. Espectros Raman del ácido *mirceo*-comúnico a presión atmosférica, a 0,7 GPa y 1,5 GPa, región 2700-3200 cm^{-1} .

En la zona de los desplazamientos Raman más bajos (Figura 3. 94, región 500-1800 cm^{-1}), se aprecia como cambios reseñables de los modos activos, ensanchamiento de las bandas con la presión y un desplazamiento hacia mayores frecuencias de los desplazamientos Raman. Como cambio más apreciable, cabe destacar que a partir de 1,5 GPa, la $\nu_s(\text{C}=\text{C})$ a 1635 cm^{-1} , aumenta considerablemente de intensidad (además de desplazarse hacia mayores frecuencias ayudada por la presión). La $\nu(\text{C}-\text{O})$ a 1292 cm^{-1} , a 1,5 GPa ha rebajado su intensidad notablemente. Un hecho bastante general que se aprecia a partir de 3,3 GPa es la acumulación de bandas en forma de montículos que bien pudieran deberse a la aparición de interferometría entre las dos piedras de los yunques de las celdas.

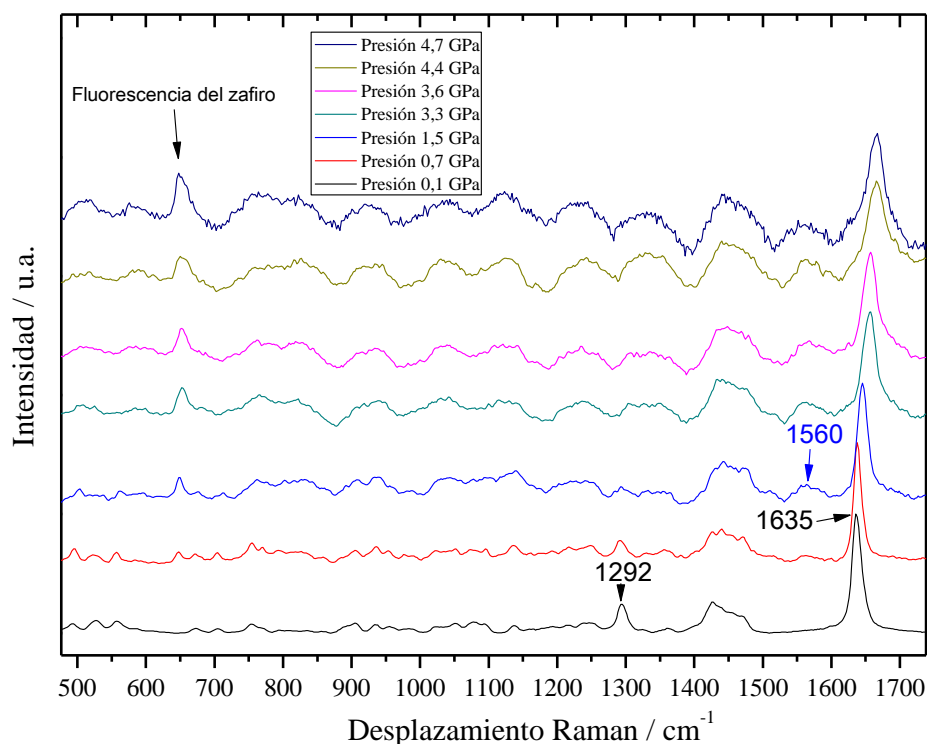


Figura 3. 94. Espectros Raman del ácido *mirceo-comúnico* a presión atmosférica y a diferentes presiones, región 500-1800 cm^{-1} .

Con los datos obtenidos en este experimento de alta presión, no se pueden sacar conclusiones de si ha habido o no reacciones.

Al igual que se intentó con los otros dos isómeros, antes de proceder a la apertura de la celda, se intentó medir el espectro IR de la muestra alojada en el compartimiento del *gasket* sometida a presión, pero los resultados fueron infructuosos, por lo que no los mostramos en la presente memoria, ya que no se pueden sacar conclusiones de ellos.

3.4.9. Estudio IR con la Presión de la muestra recuperada.

Tras mantener la muestra de ácido *mirceo-comúnico* bajo presión a 4,7 GPa durante 100 días (presión a la que se mantuvo y estabilizó la celda tras estos días), ésta fue abierta y se procedió a la toma del espectro de FTIR por reflexión directamente sobre la muestra adherida en una de las caras de la celda. Estos experimentos se hicieron sin empastillar, debido a la ínfima cantidad de muestra utilizada para estos experimentos y menos aún a la menor cantidad de muestra recuperada.

En la región de las **tensiones de los C-H** (Figura 3. 95, región de 2800-3150 cm^{-1}), los aspectos más destacables aparecen en la zona de las tensiones de los $-\text{CH}_2-$ y $-\text{CH}_3$ centradas 2900-2980 cm^{-1} , en las que se aprecian cambios en las intensidades de las señales y desplazamientos de bandas hacia mayores frecuencias (2960 cm^{-1} vs. 2966 cm^{-1} ; 2942 cm^{-1} vs. 2946 cm^{-1}). En cuanto a las **tensiones C-H de los carbonos sp^2** , vemos como el pico de 2987 cm^{-1} [de los modos solapados ν_s ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugados) y ν_s ($\text{C}^{13}\text{H}=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugados)] se desplazan hacia mayores frecuencias (2989 cm^{-1}) y, el doblete de 3095 cm^{-1} y 3081 cm^{-1} , [doblete de ν_{as} ($\text{C}^8=\text{C}^{17}\text{H}_2$ exocíclico) y de manera conjunta por ν_{as} ($\text{C}^{14}\text{H}=\text{C}^{15}\text{H}_2$ conjugado) y ν_{as} ($\text{C}^{13}\text{R}_2=\text{C}^{16}\text{H}_2$ conjugado)], se ensancha particularmente a frecuencias bajas.

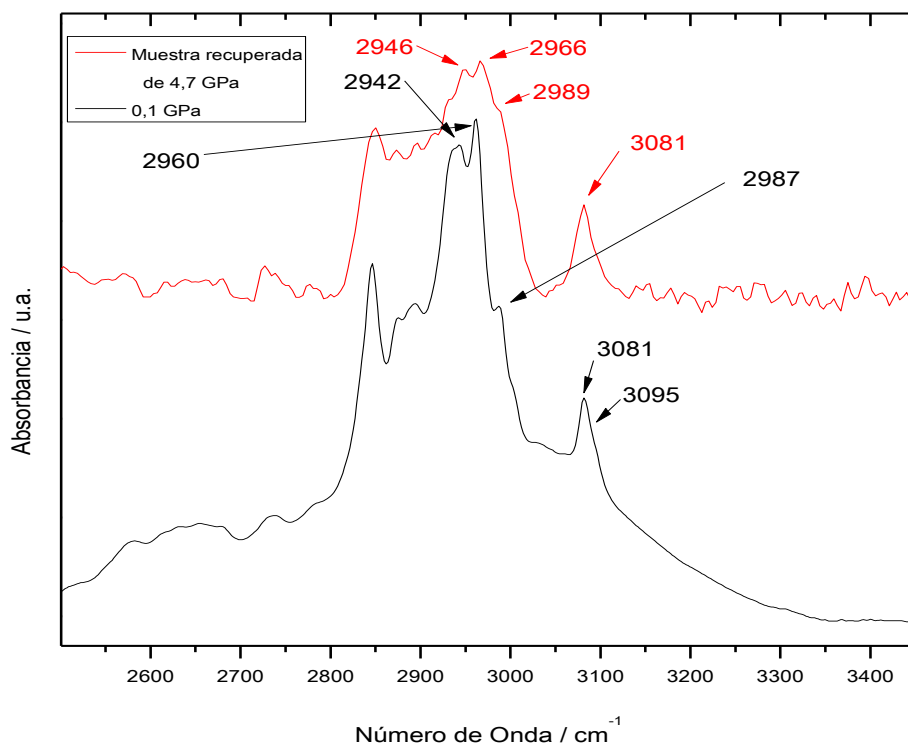


Figura 3. 95. Espectros FTIR del ácido *mirceo*-comúnico ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 8,0 GPa durante 109 días. Región 2500-3450 cm^{-1} .

Del resto del espectro (en Figura 3. 96), a excepción del ensanchamiento y ligero desplazamiento de las bandas hacia mayores frecuencias (del orden de 2-3 cm^{-1}), no existen grandes diferencias entre el espectro FTIR a presión atmosférica sin tratamiento y el espectro de la muestra tratada a 4,7 GPa y posterior liberación de ésta. Los modos de vibración más intensos de la zona de las tensiones de los dobles enlaces permanecen prácticamente inmóviles en frecuencia, excepto la ν ($\text{C}=\text{O}$) que de 1686 cm^{-1} , se desplaza hacia mayores frecuencias (1701 cm^{-1}) además de asomarle un hombro a 1728 cm^{-1} , de características parecidas al que surge con el tratamiento de la temperatura. Destaca también, un aumento en intensidad de la banda de 1029 cm^{-1} (flexiones fuera del plano de C-H), pero que puede deberse a un enmascaramiento de alguna señal del CO_2 del ambiente durante la toma del espectro.

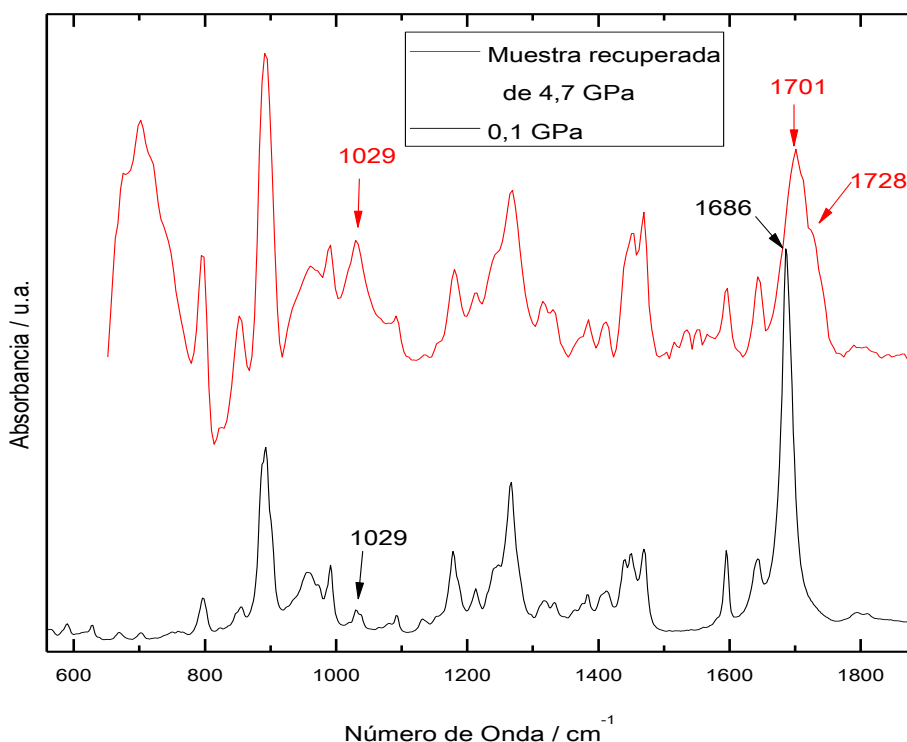


Figura 3. 96. Espectros FTIR del ácido *mirceo*-comúnico ambos a presión atmosférica, pero uno de ellos tras haber sido sometido a presión de 4,7 GPa durante 100 días. Región 700-2000 cm^{-1} .

La conclusión de este experimento es que no parece estar teniendo lugar reacción de dimerización, ni de polimerización alguna, teniendo lugar sólo un hecho anómalo en los espectros y es la aparición de la banda de 1728 cm^{-1} , para la que sólo cabe la explicación de que sea debida a la pérdida de dimerización carboxílica, pues si hubiera reacción (por ejemplo, saponificación), no existirían ácidos dicarboxílicos.

3.5. Medidas espectroscópicas de varias resinitas.

Una vez se ha analizado el comportamiento espectroscópico en profundidad de los ácidos comúnicos bajo condiciones extremas, factores que no se encontraban exhaustivamente caracterizados en la literatura, estamos en disposición de extrapolar los resultados obtenidos, para la elucidación completa de los espectros IR y Raman de una serie de resinas fósiles (junto con una resina contemporánea), y resolver con ello una serie de ambigüedades presentes también en la bibliografía como son, la existencia o no de bandas asignables a ácido succínico libre, desaparición de los dobles enlaces durante la maduración de las resinas, elucidación concreta de bandas erróneamente asignadas,...etc.

Estos seis tipos de resinitas como ya se dijo anteriormente son, **Goma copal comercial contemporáneo** (<0,01 M.a. Holoceno, Cenozoico), **copal de Madagascar** (<1 M.a., Pleistoceno, Cenozoico), **copal de Colombia** (<5 M.a., Plioceno, Cenozoico), **ámbar de la República Dominicana** (<23 M.a., Mioceno, Cenozoico), **ámbar del Báltico** (<33 M.a., Oligoceno, Cenozoico), **resinita de Borneo** (< 55 M.a., Eoceno, Cenozoico).

Los espectros FTIR se han tomado siguiendo el mismo protocolo, en las mismas condiciones que para los ácidos comúnicos (es decir, empastillando la muestra con KBr)

y en el mismo espectrómetro que se midieron los espectros de los experimentos con la temperatura de los tres isómeros comunicados utilizados en el presente trabajo. En la Figura 3. 97 se muestran los espectros FTIR obtenidos producto de estos experimentos y en la Tabla 3. 16, la asignación de bandas para estas seis resinitas de diferente datación geológica, basada en los datos cosechados a lo largo de esta Tesis Doctoral y apoyándose en los bibliográficos.

Los espectros FT-Raman han sido realizados con luz de excitación $\lambda=785$ nm y una potencia del láser de 50mW para evitar la fluorescencia en la medida de lo posible de las resinitas, (ya que no nos ha sido posible realizarlos con $\lambda=1064$ nm por problemas técnicos); estos espectros FT-Raman han sido realizados con el equipo FR-Raman del Grupo de Espectroscopia Molecular de Materiales para Electrónica Orgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Málaga. En la Figura 3. 98 se muestran los espectros FTIR obtenidos fruto de estos experimentos y en la Tabla 3. 16, la asignación de bandas para estas seis resinitas de diferente datación geológica, basada en los datos cosechados a lo largo de esta Tesis Doctoral y los bibliográficos. Esta tabla tiene de novedoso que incluye los datos IR y Raman a la vez para una mejor comparativa, hecho que no suele estar reflejado en la literatura en general, la discusión de estos datos se encuentra a continuación.

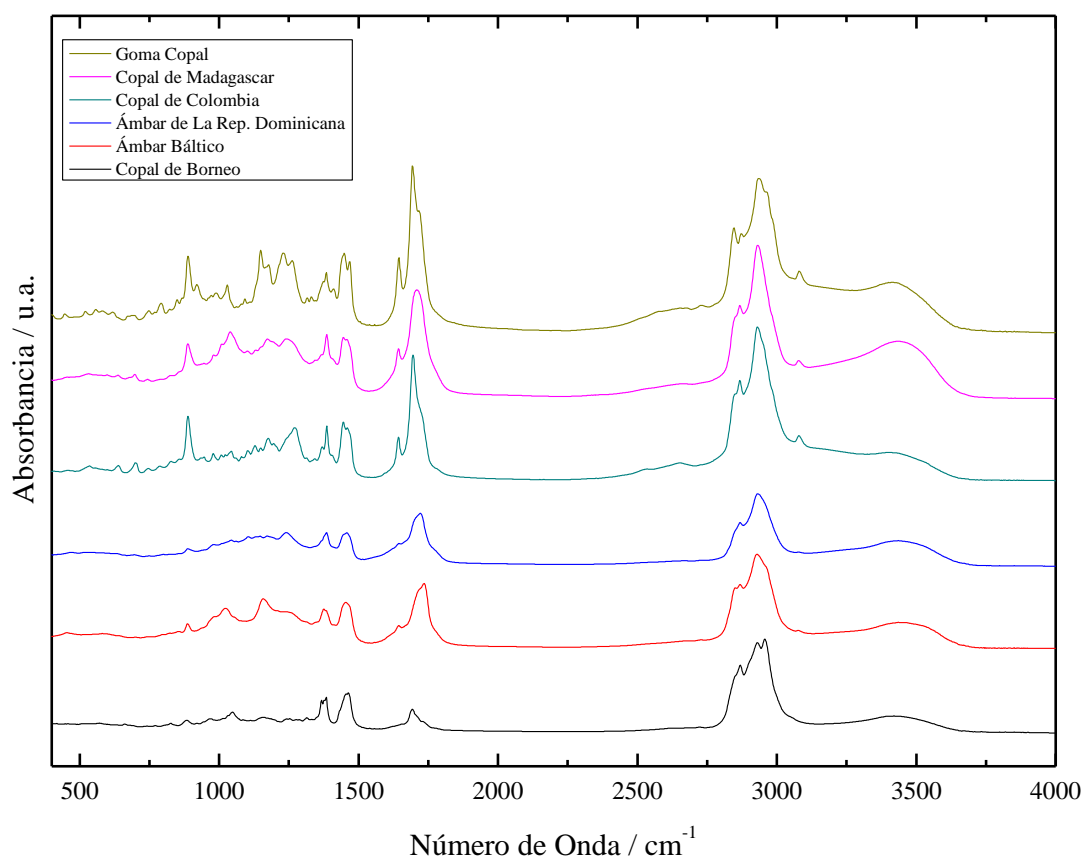


Figura 3. 97. Espectros FTIR de las resinitas: goma copal comercial contemporánea (<0,01 M.a. Holoceno, Cenozoico), copal de Madagascar (<1 M.a., Pleistoceno, Cenozoico), copal de Colombia (<5 M.a., Plioceno, Cenozoico), ámbar de la República Dominicana (<23 M.a., Mioceno, Cenozoico), ámbar del Báltico (<33 M.a., Oligoceno, Cenozoico), resinita de Borneo (< 55 M.a., Eoceno, Cenozoico).

	Goma Copal	Copal Madagascar	Copal Colombia	Ámbar Rép. Domi.	Ámbar Báltico	Resinita Borneo	Asignación de bandas
IR	3441 ancho	3442 ancho	3430 ancho	3446 ancho	3458 ancho	3450 ancho	ν (O-H)
R	-	-	-	-	-	-	
IR	3088 vw sh	3088 vw sh	3088 vw sh	-	-	-	ν_{as} (CH=CH ₂ conj.)
R	3088 w	3088 w	3088 w	-	-	-	
IR	3080 w	3078 w	3078 vw	3078 vw	3078 vw	-	ν_{as} (C=CH ₂ exoc.)
R	-	-	-	--	-	-	
IR	2986 sh m	2986 sh m	2986 sh m	2986 sh w	2986 sh w	2986 sh w	ν_s (C=CH ₂ exoc.)
R	2986 w	2986 w	2987 w	-	-	-	
IR	2960 sh	2956 sh	2956 sh	2956 sh	2958 sh m	2956 m	ν_{as} (CH ₃) + ν_{as} (CH ₂)
R	2957 sh	2954 sh	2954 sh	-	2955 sh w	-	
IR	2933 vs	2931 vs	2931vs	2931s	2931s	2931m	ν_s (CH ₃) + ν_s (CH ₂)
R	2934 vs	2930 vs	2930 vs	2931 s	2929 vs	2930 w	
IR	2871 m	2867 m	2867 m	2867 w	2867 w	2868 m	ν (CH) C puente
R	2871 sh	2867 m	2868 m	2868 w	2869 w	2869 w	
IR	2846 m	2846 m	2846 m	2846 sh	2846 m	2846 sh	ν (CH) C no puente
R	2847 sh	2847 sh	2848 sh w	2846 sh w	2848 w	2843 sh vw	
IR	1717 + 1737 d	1729 d	1735 sh	1724 sh	1735 m	1733 sh w	ν (C=O) ¿dimerizado? + asimétrico + ésteres
R	1715 vw	-	-	-	1739 w	-	
IR	1693 d	1697 d	1696 sh	1697 sh	1700 sh	1693 m	ν (C=O) ¿sin dimerizar? + simétrico
R	-	-	-	-	-	-	
IR	1650 vw	1650 vw	1650 vw	1650 vw	1650 vw	-	ν (C ⁸ =C ¹⁷ exo.) + ν (C=C) nuevo
R	1646 sh	1659 sh	1659 sh	¿?	1658 sh	1656 w	
IR	1645 w	1643 w	1643 w	1643 vw	1643 vw	-	ν_s (C=C conj.)
R	1645 s	1643 s	1643 s	1643 s	1649 s	-	
IR	-	-	1594 vw	-	-	-	ν_{as} (C=C conj.)
R	-	-	-	-	-	-	
IR	1470 sh	1471 sh	1471 sh	1471 sh	1471 sh w	1471 sh vw	δ_{as} (CH ₃)
R	1468 sh	1471 sh	1470 sh	1471 sh	1471 sh	-	
IR	1450 sh	1459 sh	1459 sh	1459 sh	1456 sh	1454 sh vw	δ_{as} (CH ₂) <i>scissoring</i>
R	1450 m	¿?	¿?	1451 m	1452 m	1451 w	
IR	1442 sh	1442 sh	1442 sh	1442 sh	1440 sh	1432 sh vw	δ_s (CH ₂) <i>wagging</i>
R	1441 m	1440 m	1441 m	1443 m	1440 sh	1433 sh w	
IR	1411 vw	1406 vw	1406 vw	-	-	-	$\delta_{i.p.}$ (R ₂ C ⁸ =C ¹⁷ H ₂) <i>scissoring</i>
R	1412 w	1408 w	1408 w	-	1410 w	-	
IR	1385 s	1386 s	1386 s	1385 m t	1384 m d	1384 m t	δ_s (CH ₃)
R	1384 w	1386 w	1386 w	-	-	-	
IR	-	-	-	1375 m t	1375 w sh	1377 m t	$\delta_{i.p.}$ (-CH=CR-) NUEVO
R	-	-	-	-	-	-	
IR	1373 w	1365 w	1367 m	1365 w sh	-	-	$\delta_{i.p.}$ (-C=C conj. + C=CH ₂ exoc.)
R	1361 w	1361 w	1362 w	-	1357 w ¿?	-	
IR	1261 w sh	1272 w sh	1272 s	-	-	-	ν (C-O)
R	-	-	-	-	-	-	
IR	1028 m	1039 m	1043 vw	1045 vw	1024 m	1046 w	ν (-O-CH ₃)
R	-	-	1044 vw	-	-	-	
IR	-	979 w	978 w	977 w	977 w	970 w	γ_s (CH ₂) <i>twisting</i>
R	973 w	979 w	979 w	978 w	975 w	975 w	
IR	-	-	-	-	-	-	ρ (CH ₃) <i>rocking</i>
R	-	946 w	947 w	947 w	-	-	
IR	-	-	-	-	-	-	γ_s (CH ₂) <i>rocking</i>
R	930 w	935 w	934 w	-	934 w	-	
IR	888 m	887 m	888 s	887 w	887 w	885 vw	$\gamma_{o.o.p.}$ (C ⁸ =C ¹⁷ H ₂) <i>wagging</i> + $\gamma_{o.o.p.}$ (-HC ¹² =C ¹³ H ₂)
R	880 w	886 w	886 w	-	-	-	
IR	-	-	-	-	-	-	$\gamma_{o.o.p.}$ (R ₂ C ⁸ =C ¹⁷ H ₂) <i>twisting</i>
R	750 m	746 m	745 m	744 vw	741 w	-	
IR	696 w	698 w	700 w	-	696 w	-	¿? $\gamma_{o.o.p.}$ (R ₂ C ⁸ =C ¹⁷ H ₂) <i>twisting</i>
R	698 w	696 w	697 w	698 vw	699 w	694	
IR	-	-	-	-	-	-	$\gamma_{o.o.p.}$ (-HC ¹⁴ =C ¹⁵ H ₂) <i>twisting</i>
R	675 w	-	675 vw	-	-	-	

Tabla 3. 16. Asignación espectral de FTIR y FT-Raman de las resinitas señaladas.

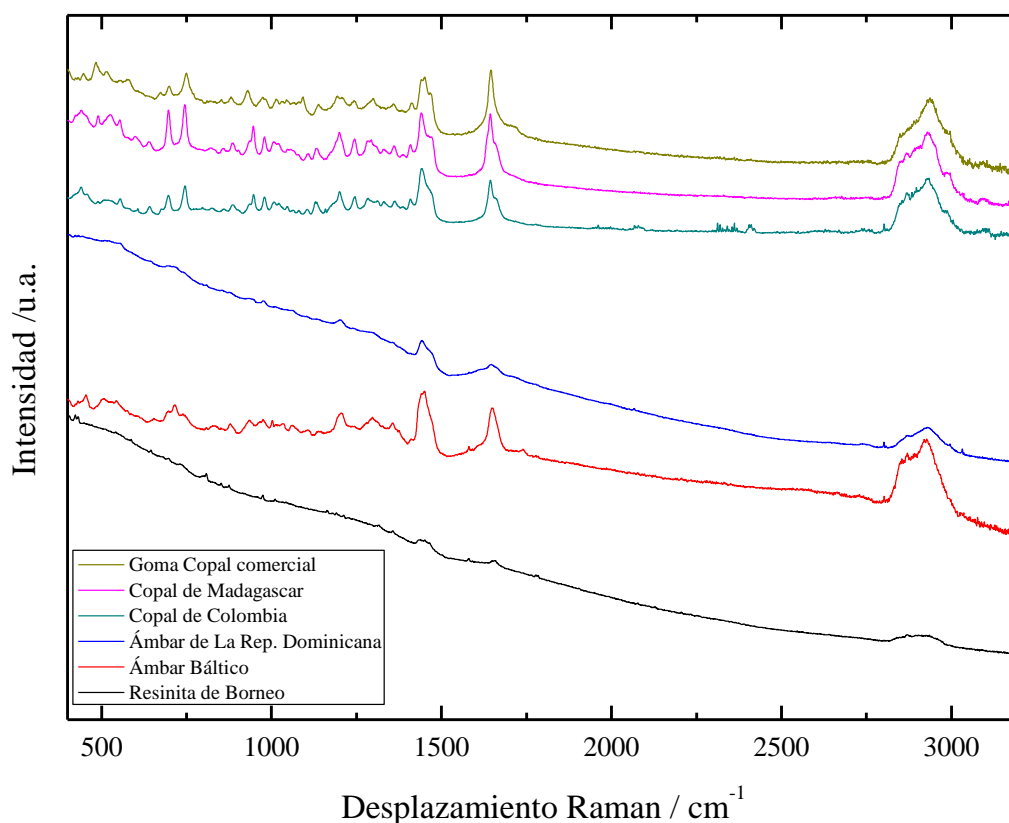


Figura 3. 98. Espectros FT-Raman ($\lambda=785$ nm) de las resinitas: goma copal comercial contemporánea (<0,01 M.a. Holoceno, Cenozoico), copal de Madagascar (<1 M.a., Pleistoceno, Cenozoico), copal de Colombia (<5 M.a., Plioceno, Cenozoico), ámbar de la República Dominicana (<23 M.a., Mioceno, Cenozoico), ámbar del Báltico (<33 M.a., Oligoceno, Cenozoico), resinita de Borneo (< 55 M.a., Eoceno, Cenozoico).

Antes de comenzar con la discusión de los resultados de IR y Raman para estas muestras, cabe remarcar lo ya sabido, que las **resinas fósiles en su origen como resina fresca, fueron una mezcla de numerosos tipos de terpenos** que maduraron lentamente siendo los componentes mayoritarios de estos conglomerados, que han llegado hasta nuestros días, los ácidos comúnicos. Pero aún teniendo en cuenta la variedad de terpenos iniciales, con todos los datos obtenidos para estos espectros, es asombroso el parecido espectral obtenido para las mezclas únicas (en especial con el isómero *trans*-) de nuestros experimentos con los de las resinitas elegidas para el estudio confirmando, además de ser estos los componentes mayoritarios, la no existencia de otros componentes en una cantidad reseñable cuantitativamente, más allá del hecho de que estos comúnicos se puedan encontrar en forma de ésteres.

A continuación, pasamos a reseñar los aspectos más destacables que nos encontramos en la evolución de las bandas asignadas, frente a la edad geológica de la resina fósil. La ν (O-H), visible en IR, va decayendo en intensidad a mayor edad geológica, como es de esperar con la pérdida de descaboxilación de la estructura resultante. La ν_{as} (CH=CH₂ conj.) desaparece en el paso de las formas asignadas como copales (Polimerización inicial) a los ámbares (con Polimerización de Maduración). Las ν_{as} (C=CH₂ exoc.) y ν_s (C=CH₂ exoc.) van rebajando la intensidad (incluso desapareciendo) conforme se avanza en Edad Geológica, debido a la pérdida de los dobles enlaces de las estructuras resultantes por isomerizaciones, ciclaciones o reducciones. En referencia a todas las frecuencias relacionadas con las tensiones C-H de

carbonos con hibridación sp^3 , el aspecto más destacable es el **aumento en intensidad de la ν (CH) en la Resinita de Borneo, producto de carbonos puente y/o triplemente sustituidos, lo que podría ser una prueba más de las ciclaciones internas que tienen lugar durante la polimerización de maduración.**

La ν (C=O) que se ensancha y se desdobra en un hombro con la Edad Geológica, bien puede ser debido a la existencia de ésteres (que en los espectros de este trabajo se puede ver por la existencia de la banda ancha existente en todos los espectros FTIR en la zona $1028-1046\text{ cm}^{-1}$) como siempre se ha señalado en la literatura (no olvidemos que en la “sopa” inicial de la resina hay ácidos y alcoholes varios), pero un dato importante arrojado de todos nuestros estudios es que la aparición del famoso hombro en la zona de $1725-1735\text{ cm}^{-1}$, bien puede ser debido a la aparición de una frecuencia asimétrica de la tensión C=O o la pérdida de dimerización carboxílica de los monómeros iniciales, que haga que la frecuencia aumente.

En referencia a la zona de los tensiones C=C, con la maduración de las resinitas se obtiene lo esperado, las formas copálicas siguen poseyendo parte de los dobles enlaces conjugados y por completo el doble enlace exocíclico, pero al pasar a las formas más maduras de ámbares, la conjugación, ya se ha perdido por completo, se rebaja la intensidad de la banda asignada al C=C exocíclico, e incluso la banda que apareció en las formas copálicas respecto al ácido *trans*-comúnico por ejemplo, que parece ser la aparición de un nuevo enlace (o más correctamente la transformación de lo que fue uno de los dos enlaces conjugados, en uno simple) pierde intensidad en las formas más arcaicas, lo que indica pérdida de este doble enlace no conjugado, posiblemente también señala indicio de ciclaciones; en este sentido es importante reseñar como en los espectros de estas vetustas formas (Dominicano, Báltico y Borneo) aparece entorno a 1375 cm^{-1} , **lo que podría ser una banda $\delta_{i.p.}$ (-CH=CR-) de este nuevo enlace, cuya existencia podría demostrar cómo en la maduración** (sea por ciclación, sea por isomerización, siguen existiendo dobles enlaces distintos de los exocíclicos. En la señal del doble enlace exocíclico es fácil ver cómo va perdiendo intensidad con la Edad con sólo seguir la evolución de las bandas de $\delta_{i.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$) *scissoring* (en torno a 1410 cm^{-1} en todos los espectros), $\gamma_{o.o.p.}$ ($C^8=C^{17}H_2$ en todos los espectros) *wagging* (en torno a 888 cm^{-1}) y $\gamma_{o.o.p.}$ ($R_2C^8=C^{17}H_2$) *twisting* (activa en Raman en torno a 745 cm^{-1} en todos los espectros).

Lo que **no nos encontramos** según la asignación realizada, es la **existencia de formas aromáticas, por la estructura de la huella dactilar de las resinitas estudiadas**, al contrario de lo que ha llegado a indicar algún autor.

Tampoco ninguna banda (señalando directamente al ámbar Báltico), que induzca a la existencia sin otro tipo de análisis del ácido succínico a alguna forma esterificada del mismo. Por lo que se puede establecer que dado que por otras técnicas está demostrada su existencia, esta molécula tiene que formar parte del entramado tridimensional y no existir como forma suelta, liberándose al realizar las pirolisis o los ensayos a la llama pertinentes.

Para concluir con esta parte de los resultados experimentales y con la discusión de los mismos, presentamos la Figura 3. 99, en la que se intercalan los espectros del ácido *trans*-comúnico en diferentes condiciones extremas de envejecimiento por luz UV y con su evolución con la temperatura, junto con los espectros FTIR de las seis resinas fosilizadas elegidas para este trabajo, como si se tratara de una “Línea del Tiempo” donde se relacionan, condiciones extremas vs. Edad Geológica. Reseñar que el Copal de Colombia, tiene un aspecto más parecido al de la goma copal contemporánea que al

Copal de Madagascar y sólo está colocado en el escalón seis de la gráfica debido a la datación que nos suministró el proveedor, por lo que no descartamos que ésta fuera errónea. Y por otro lado, indicar que el espectro de 340°C parece ser demasiado extremo si se compara con el espectro de la resina más antigua utilizada en el presente trabajo.

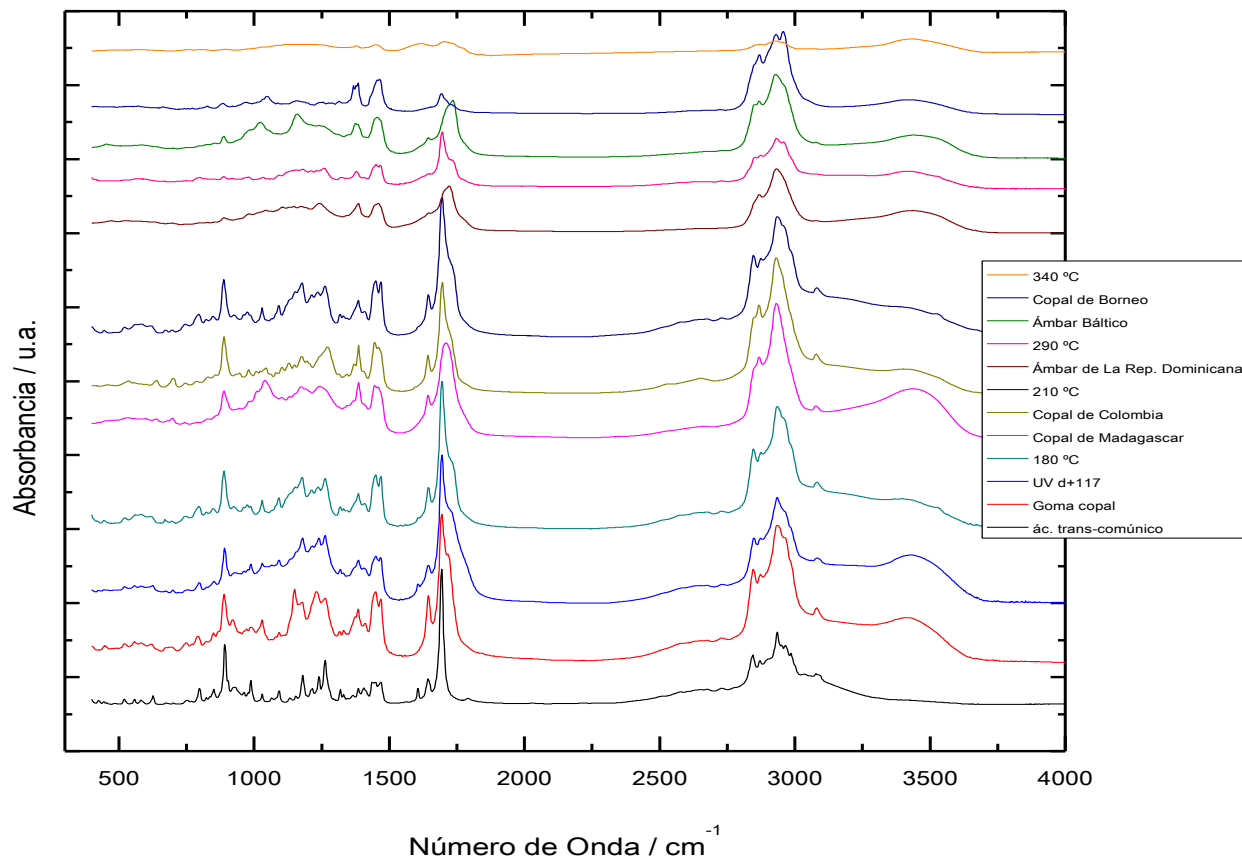


Figura 3. 99. Comparativa de los espectros FTIR de las resinas fósiles utilizadas en el presente trabajo, junto con espectros intercalados de experimentos que se han realizado en esta Tesis Doctoral (en este caso envejecimiento UV y alta temperatura), para mostrar el parecido de la evolución de las resinas fósiles, con los espectros bajo condiciones extremas a las que se ha sometido al ácido *trans*-comúnico.

3.6. REFERENCIAS CAPÍTULO 3.

- ¹ Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Barrero A. F. Componentes de los frutos de *Juniperus Communis* L. *Anales de Química* 69: 1065, 1973.
- ² Scott A. P.; Radom L. Harmonic Vibrational Frequencies: An Evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, Quadratic Configuration Interaction, Density Functional Theory, and Semiempirical Scale Factors. *J. Phys. Chem.* 100: 16502-16513, 1996.
- ³ Carman R. M.; Cowley D. E.; Marty R. A. Diterpenoids. 25. Dundathic Acid and Polycommunic Acid. *Australian Journal of Chemistry* 23: 1655, 1970.
- ⁴ Giorgini M. G. Raman non-coincidence effect: A spectroscopic manifestation of the intermolecular vibrational coupling in dipolar molecular liquids. *Pure Appl. Chem.*, Vol. 76, No. 1, pp. 157–169, 2004.
- ⁵ Musso M.; Giorgini M. G.; Torii H.; Dorka R.; Schiel D.; Asenbaum A.; Keutel D.; Oehme K. L. The Raman non-coincidence effect of the $^{12}\text{C}=\text{O}$ stretching mode of liquid acetone in chemical and in isotopic mixtures. *Journal of Molecular Liquids* 125.115 – 122, 2006.
- ⁶ Pascual-Teresa J.; Feliciano A. S.; Miguel-del-Corral M. J. Componentes de los frutos de *Juniperus Oxycedrus* L. III. *Anales de Química* 70: 1015, 1974.

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES

ÍNDICE CAPÍTULO 4

CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES 177

ÍNDICE CAPÍTULO 4 178

4. CONCLUSIONES..... 179

4. CONCLUSIONES.

En este capítulo se procederá a evaluar las conclusiones más relevantes obtenidas a lo largo de la parte experimental y la discusión de la misma. En este Corolario procederemos primeramente con las deducciones extraídas de cada isómero comúnicico en particular, para proseguir con las derivadas de los tres isómeros en conjunto, para concluir con los resultados de las seis resinas fósiles utilizadas.

ÁCIDO *trans*-COMÚNICO.

Por el análisis de **DSC** de este isómero, se ha obtenido:

- un punto de fusión de **$T_f = 123^\circ\text{C}$** ;
- un **proceso reactivo de polimerización a partir de 130°C** de manera paulatina hasta los 170°C (traducido en polimerización de manera irreversible);
- entre **175°C y 180°C , una transición vítrea (T_g) del polímero obtenido**;
- más allá de los 180°C el proceso exotérmico es continuado, primero por pérdida de dobles enlaces en la molécula y posteriormente por descaboxilaciones ó deshidrataciones de las moléculas.

Por **ATG**, se observa que tiene lugar una pérdida de peso significativa a partir de los 200°C , que llega a alcanzar incluso la pérdida del 25% en peso a los 340°C , es entendible que sea debido a descarboxilaciones o deshidrataciones.

Basándose en datos bibliográficos sobre elucidación estructural y apoyándose en los **cálculos DFT** realizados *ex profeso* para este trabajo, se ha hecho la **asignación estructural** de los modos más característicos que aparecen en los **espectros experimentales tanto de IR como de Raman**, sin que hayan aparecido hechos destacables.

Por el **análisis Raman con la Temperatura**, apoyándose en los datos arrojados de DSC, ATG y DFT, podemos concluir que tras la fusión del ácido *trans*-comúnico a 123°C , comienza un periodo de reactividad, **dando lugar**, progresivamente a partir de **130°C y hasta los 170°C** , a un polímero al que se le acrecienta a su vez la **fluorescencia al unísono con el aumento de temperatura**. La polimerización **tiene lugar por reacción de los dobles enlaces conjugados, mayoritariamente en posición 14-15** (adición 1-2), ver Figura 4. 1 y Figura 4. 2, pero sin poder establecer el orden que pueda tener lugar, esto es, polimerización atáctica (sin orden en el anclaje de monómeros que dan lugar a centros quirales), isotáctica (mismo orden en el anclaje de monómeros) y sindiotáctica (orden alternante en el anclaje de monómeros).

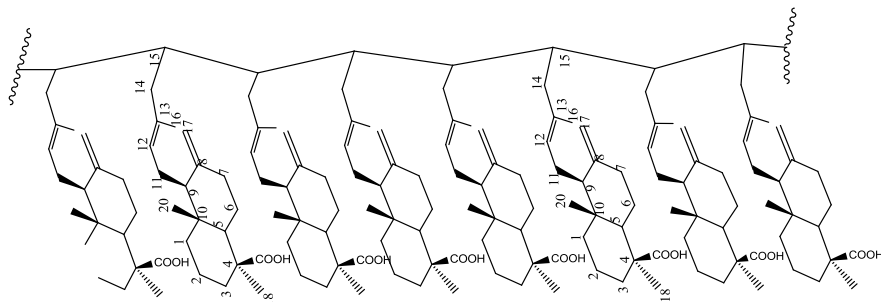


Figura 4. 1. Estructura lineal del ácido policomúnico resultante de la polimerización inicial.

Entre 175°C y 180°C continúa un proceso de transición vítrea que aumenta tal la fluorescencia del producto obtenido que no permite seguir la evolución del espectro Raman (a $\lambda=532$ nm). El policomúnico resultante sigue poseyendo grupos carboxílicos, dobles enlaces exocíclicos, pero ha perdido la conjugación)

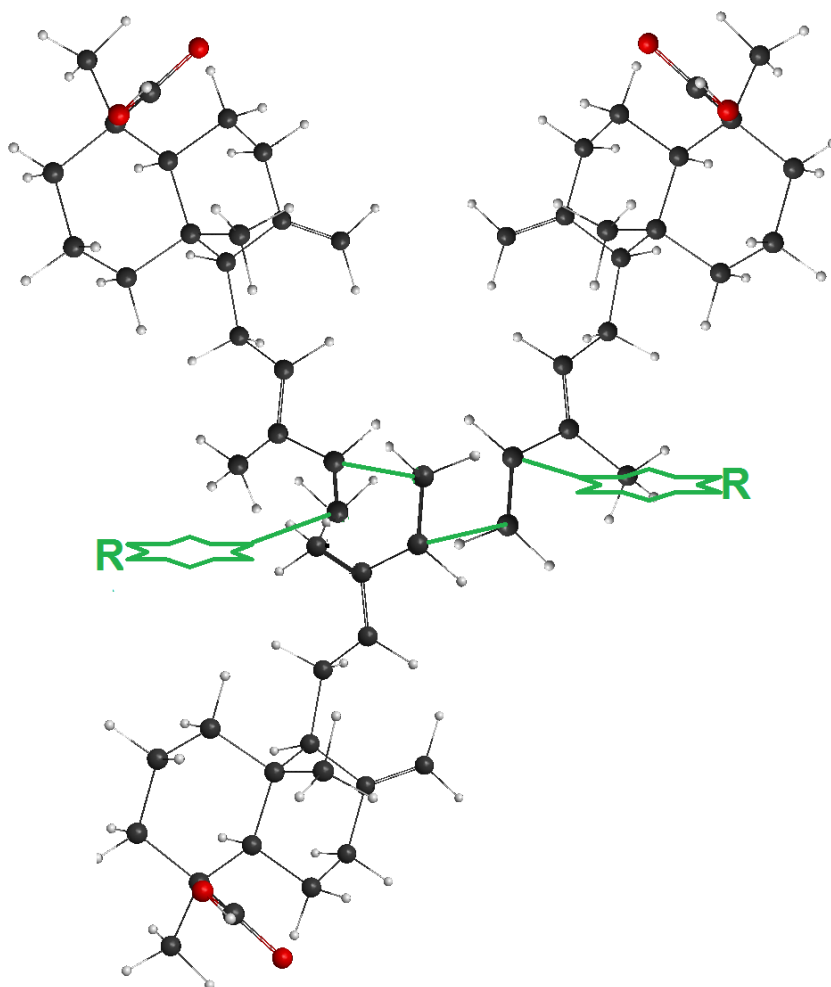


Figura 4. 2. Posible estructura tridimensional del ácido policomúnico resultante de la polimerización inicial del ácido *trans*-comúnico. En verde, los nuevos enlaces creados.

De los **datos de IR con la temperatura**, corroboramos lo dicho para los espectros Raman al llegar a los 180°C, sobre una polimerización irreversible, pero además se puede extraer de ellos más datos, siguiendo la evolución del **grupo funcional -COOH**. Esto es, lo que a **temperatura ambiente es una banda nítida e intensa a 1693 cm⁻¹**, resultado de un **ácido carboxílico sólido dimerizado** por enlaces de hidrógeno, se convierte **a 180°C**, en la misma banda menos intensa, pero **con un hombro a 1735 cm⁻¹**, pudiendo suceder, que **se ha perdido parte de la dimerización por enlaces de hidrógeno**, con la consiguiente aparición de una nueva banda fruto de los -COOH no dimerizados, o que al tener lugar reacción de polimerización (dato que nos arrojan los experimentos anteriores), **se obtiene una banda de tensión asimétrica y otra simétrica de los -COOH**, que ahora estarían por duplicado en las moléculas resultantes. Se descarta totalmente la existencia de ésteres a 180°C (que encajarían con tener una banda a 1375 cm⁻¹), e incluso de lactonas o formas anhídras pues daría lugar a bandas a mucha mayor frecuencia) ya que no existen alcoholes que pudieran desencadenar la

reacción ácido+alcohol. A temperaturas por encima de los 210°C comienzan los procesos de descaboxilación y la pérdida de la señal fruto del doble enlace exocíclico, dando lugar a una “maduración” completa. Sumando los resultados obtenidos con los espectros FTIR a las conclusiones arrastradas de DSC, ATG y Raman, se puede afirmar, que **a 180°C se ha producido la polimerización del ácido *trans*-comúnico, la cual ha llevado consigo una reacción de adicción 1,2- (en los carbonos numerados como 14 y 15) al doble enlace conjugado**, permaneciendo intacto el doble enlace exocíclico y el grupo carboxilo. **Más allá de 210°C comienza una “polimerización de maduración”** que se traduce, primeramente en pérdida del doble enlace exocíclico y del resto de dobles enlaces de la molécula (no se ha obtenido datos para certificar si debido a isomerizaciones o a ciclaciones internas), y **por encima de los 290°C, procesos de descarboxilación**, deshidratación e incluso formación de anhídros y ésteres.

Con los **experimentos en atmósfera de N₂ y al aire** confirmamos el hecho de que **las reacciones de maduración** tienen lugar mucho **más deprisa en un ambiente oxidante** como es la atmósfera actual, no así la polimerización inicial.

Con los experimentos de simulación de **envejecimiento por luz UV**, se han conseguido emular los primeros estadios de reacción que se han obtenido con la temperatura, es decir, ambos parecen ir por los mismos derroteros de reactividad, pero mientras que con la temperatura para conseguir grandes cambios se ha tenido que llegar a un valor bastante elevado (el cambio de color y la aparición total de fluorescencia), con varios meses de sometimiento a luz UV se han obtenido ya cambios significativos, por lo que nos aventuramos a decir que en **el proceso de maduración de los ácidos comunes la temperatura es importante, pero parece ser mucho más trascendental la presencia de radiación UV**, sobre todo si extrapoláramos los resultados obtenidos en tres meses y medio de radiación, a los que se podrían obtener durante varias Eras Geológicas. En estos experimentos aparecen datos muy a tener en cuenta, y es que existen indicios de que también esté teniendo lugar adicciones 1,4- al doble enlace exocíclico, competitivamente. Por tanto, **se puede estar dando por un lado adicción 1,2- y por otro lado adicción 1,4- a los dobles enlaces conjugados**, pero no tenemos los datos suficientes para concluir si se trata esta última de dimerizaciones o de polimerización. Una vez más descartamos la formación de ésteres para justificar la aparición de la banda de 1728 cm⁻¹, pues no hay presencia de alcoholes, por lo que se argumentará por la pérdida de dimerización carboxílica junto a la aparición de un modo asimétrico de la tensión C=O fruto de haberse convertido en ácido dicarboxílico.

Con los experimentos llevados a cabo en el isómero *trans*- **con Alta Presión, no hay ninguna evidencia de que haya tenido lugar reacción alguna** ni durante el tiempo que la alta presión estuvo presente sobre la muestra, ni cuando ésta fue liberada de la presión, simplemente hay indicios de algún cambio de fase, traducido en el desplazamiento de bandas y ensanchamiento de éstas.

ÁCIDO *cis*-COMÚNICO.

Por el análisis de **DSC** de este isómero, se ha obtenido:

- una transición vítrea (**T_g=47°C**) paulatina y muy poco marcada;
- una temperatura de fusión a **T_f=88°C**, que se enmascara con la transición vítrea del isómero puro.

- acto seguido a la fusión tiene lugar desde los **90°C un proceso exotérmico de polimerización que se extiende hasta los 150°C**, para dar lugar a un policomúnico.
- a los **158°C** tiene lugar una transición vítrea del polímero formado;
- a **167°C** otro proceso endotérmico de lo que puede ser el punto de fusión de otra especie presente en la muestra, posiblemente el ácido sandorpinámico, o como impureza o como isómero formado en el proceso.

Los **datos de ATG** desprenden el dato de que a **110°C**, se ha perdido el **6% en peso lo que es debido a la pérdida de agua higroscópica anclada en el seno de la estructura por enlaces de hidrógeno**. Y a 340°C ha perdido casi el 50% en peso fruto de la descarboxilación del entramado que se ha formado, pero este dato choca con lo obtenido para el isómero *trans*- que apenas a esta temperatura ha perdido el 25% en peso.

Basándose en datos bibliográficos sobre elucidación estructural y apoyándose en los **cálculos DFT** realizados *ex profeso* para este trabajo, se ha hecho la **asignación estructural** de los modos más característicos que aparecen en los **espectros experimentales tanto de IR como de Raman**, destacando la presencia de dos bandas a 1722 cm⁻¹ en IR y 1665 cm⁻¹ en Raman, que no encajan respecto la asignación realizada para el isómero *trans*-, y que quizás se deba a la impureza (o a la forma isomerizada durante el almacenaje) presente del ácido sandorpinámico.

Aunando los datos arrojados en DSC y ATG, junto a los obtenidos con la evolución de la fluorescencia de los **espectros Raman con la temperatura**, confirmamos que la **T_f=88°C**, y que **entre 90°C y 150°C aproximadamente, se produce la polimerización del terpeno**. Los datos obtenidos por espectroscopia Raman en cuanto a su elucidación estructural, son complicados de interpreta, además de por la existencia de la impureza ya referida por **la creciente fluorescencia que aumenta en pleno proceso de polimerización**, pero en general **muestran como el policomúnico resultante sigue poseyendo grupos carboxílicos, dobles enlaces exocíclicos, pero ha perdido la conjugación**).

Con los resultados **FTIR obtenidos con la temperatura** (una vez estudiado DSC, ATG y Raman), bien pudiera ser que nos estuviéramos enfrentando a **varios procesos**: **Tras fundir el isómero *cis*- a 88°C, comenzaría a polimerizar (reactividad del doble enlace conjugado en adición 14,15-) hasta los 150°C** aproximadamente, hecho que llevaría consigo una pérdida de dimerización carboxílica, no tenemos datos para esclarecer si el orden de la polimerización que pueda tener lugar es atáctica (sin orden), isotáctica (mismo orden de anclaje) ó sindiotáctica (orden alternante de monómeros). **A 158°C sufriría una transición vítrea**, para posteriormente en un proceso exotérmico continuado **desde los 175°C, comenzarían a verse modificados sus dobles enlaces, en especial el enlace exocíclico (lo más probable por la isomerización de las posiciones 12,13-, el cual por seguimiento de la banda de 889 cm⁻¹ ha desaparecido por completo a 290°C)**, lo que podría llegar a explicar que el ATG de este isómero arroje los datos de una pérdida de peso mayor. Más allá de 290°C tienen lugar deshidrataciones y descarboxilación aderezada con formación de anhídridos y/u otras formas esterificadas.

Con los **experimentos en atmósfera de N₂ y al aire** confirmamos el hecho de que las **reacciones de maduración tienen lugar mucho más deprisa en un ambiente oxidante** como es la atmósfera actual, no así la polimerización inicial.

Con los experimentos de simulación de **envejecimiento por luz UV**, se han conseguido emular los primeros estadios de reacción que se han obtenido con la temperatura, es decir, ambos parecen ir por los mismos derroteros de reactividad, pero mientras que con la temperatura para conseguir grandes cambios se ha tenido que llegar a un valor bastante elevado (el cambio de color y la aparición total de fluorescencia), con varios meses de sometimiento a luz UV se han obtenido ya cambios significativos, por lo que nos aventuramos a decir que en **el proceso de polimerización y maduración de los ácidos comúnicos la temperatura es importante, pero parece ser mucho más trascendental la presencia de radiación UV**, sobre todo si extrapoláramos los resultados obtenidos en el corto periodo de sometimiento de radiación UV, a los que se podrían obtener durante varias Eras Geológicas. En estos experimentos aparecen datos muy a tener en cuenta, y es que existen indicios (al igual que se observó para el isómero *trans*-) de que también esté teniendo lugar adicciones 1,4- al los dobles enlaces conjugados, competitivamente. Por tanto, **se puede estar dando por un lado adicción 1,2- y por otro lado adicción 1,4- a los dobles enlaces exocíclicos**, pero no tenemos los datos suficientes para concluir si se trata esta última de dimerizaciones o de polimerización. Una vez más descartamos la formación de ésteres para justificar la aparición de la banda de 1728 cm⁻¹, pues no hay presencia de alcoholes, por lo que se argumentará por la pérdida de dimerización carboxílica junto a la aparición de un modo asimétrico de la tensión C=O fruto de haberse convertido en ácido dicarboxílico.

En los **experimentos de Alta Presión**, **no hay ninguna evidencia de que haya tenido lugar reacción con total certeza**, aunque sí pudiera haber podido acontecer algún tipo de reacción, pero con los espectros obtenidos, la poca cantidad de muestra recuperada y el ruido de su espectro FTIR, no podemos concluir nada.

ÁCIDO *mirceo*-COMÚNICO.

Los resultados obtenidos por **DSC** muestran:

- una transición vítrea (**T_g**) **entre 106°C y 114°C**;
- un punto de fusión a **T_f= 121°C**;
- **dos procesos exotérmicos**, que tienen lugar **a 127°C y otro a 138°C**, pero ambos están muy contiguos y no son fáciles de distinguir, más que por un ligero cambio de pendiente, lo que sugiere la existencia de **dos procesos reactivos diferenciados**, pero al tratarse del isómero con la disposición de los dobles enlaces en forma *iso*-, se necesitan de más datos para concretar si ha habido diferentes formas de polimerización o dimerización.

Por **ATG**, se observa que a la T_f de 121°C, apenas ha perdido peso (2,5%). Es a partir de 200°C donde la pérdida de peso se hace más notable llegando **a perder el 15% del peso a 340°C**, dato que **está más próximo al obtenido con el isómero *trans*- y que no tiene nada que ver con el *cis*-**, el cuál es mucho mayor llegando al 50%.

Basándose en datos bibliográficos sobre elucidación estructural y apoyándose en los **cálculos DFT** realizados *ex profeso* para este trabajo, se ha hecho la asignación estructural de los modos más característicos que aparecen en los **espectros experimentales tanto de IR como de Raman**.

En la **asignación espectral de bandas** (en IR y Raman conjuntamente) destaca como la ν_{as} y ν_s ($C^8=C^{17}H_2$ exoc.) de los C-H, **aparecen a mayor frecuencia que las equivalentes en los isómeros *cis*- y *trans*-** pertenecientes a los dobles enlaces, con desplazamiento que supera los 15 cm^{-1} . En isómero *mirceo*- lo hace la ν_{as} ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) a $3095\text{-}6\text{ cm}^{-1}$ y ν_s ($C^8=C^{17}H_2$ exocíclico) a 3009 cm^{-1} ; en *trans*- y *cis*:- ν_{as} a $3078\text{-}9\text{ cm}^{-1}$ y 3081 cm^{-1} respectivamente, y para ν_s a 2986 cm^{-1} y 2988 cm^{-1} también respectivamente. Otro aspecto destacable es que las $\nu_s(CH_2)$ aparecen en dos conjuntos de bandas centradas a $2890\text{-}1\text{ cm}^{-1}$ y $2876\text{-}8\text{ cm}^{-1}$.

Las únicas conclusiones fiables que podemos extraer de los **experimentos Raman con la temperatura** (junto con el DSC), es que los procesos de T_f y en especial de T_g hacen **aumentar** la anchura de bandas del ácido *mirceo*-comúnico y la **fluorescencia**, hasta tal punto que cuando llegan los procesos exotérmicos de 127°C y 138°C (que a su vez llevan consigo más aumento de fluorescencia), **las modificaciones en las bandas no son visibles**.

Al evaluar los **experimentos FTIR** con la temperatura se concluye que **tras la transición vítrea y la fusión del ácido *mirceo*-comúnico, tiene lugar la formación de un dímero por reacción de Diels-Alder (en el contexto de la tesis llamado dímero “a”)**, lo que explicaría por un lado la existencia del primer proceso exotérmico del DSC y por otro, el ensanchamiento de las bandas donde están presentes los dobles enlaces o las flexiones C-H que impliquen a estos. Acto seguido habría tenido lugar **un segundo proceso exotérmico muy próximos al primero**, que ya sí sería con toda probabilidad **una polimerización en mayor medida de los monómeros iniciales** (sin excluir la participación de los dímeros, que también pudieran quedarse embebidos en la estructura polimérica), descartando la formación de la otra forma dimérica del isómero *iso*-, llamada en el contexto de los resultados experimentales como “b”, pues en la bibliografía se habla del dímero “a” como de un aceite a temperatura ambiente. Los residuos recuperados son sólidos en los experimentos de alta temperatura son más parecidos al residuo recuperado del tratamiento térmico del *trans*- y del *cis*-, con un aspecto y color muy diferente al isómero *mirceo*- puro con el que se comienza el experimento, no obteniéndose ninguna forma líquida. A su vez, que el dímero formado sea un aceite a temperatura ambiente (o que haya podido reaccionar posteriormente con el aumento de la temperatura), explicaría que en el segundo calentamiento de DSC, no aparezca un punto de fusión, pero sí la existencia de una transición vítrea del polímero creado en el primer calentamiento.

La formación del complejo dieno+dienofilo, en el ácido *mirceo*-comúnico, para dar lugar a una reacción Diels-Alder, requeriría reestructuraciones internas de la molécula para conseguirse las disposiciones idóneas para que tengan lugar estas adicciones. Dicha disposición “idónea” parece conseguirse durante la transición vítrea que tantos cambios de fluorescencia genera en el espectro Raman. **Más allá de los 210°C comienzan a aparecer indicios de carboxilaciones y pérdidas de dobles enlaces propios de la “polimerización de maduración”**. La aparición del hombro a 1729 cm^{-1} , al igual que para los otros dos isómeros, se explicaría en base a la pérdida de dimerización carboxílica y la aparición de un modo asimétrico en la tensión $C=O$, al formarse compuestos dicarboxílicos.

Con los **experimentos en atmósfera de N₂ y al aire** confirmamos el hecho de que **las reacciones de maduración tienen lugar mucho más deprisa en un ambiente oxidante** como es la atmósfera actual.

Con los experimentos de **envejecimiento por luz UV**, los resultados espectrales son muy parecidos a los obtenidos en los experimentos a alta temperatura, pero a temperaturas moderadas, esto es, no se alcanza una “polimerización de maduración” en ningún caso, como parece suceder por ejemplo a 290°C. Por el contrario, sí **parece alcanzarse el grado de dimerización (por reacción de Diels-Alder) e incluso de “polimerización inicial” del ácido mirceo-comúnico, al obtenerse las mismas características espectrales que en los experimentos FTIR con temperatura.**

Con los **experimentos a Alta Presión**, la conclusión es que **no parece estar teniendo lugar reacción de dimerización, ni de polimerización alguna**, teniendo lugar sólo un hecho anómalo en los espectros y es la aparición de la banda de 1728 cm⁻¹, para la que sólo cabe la explicación de que sea debida a la pérdida de dimerización carboxílica, pues si no hay reacción, no existirán ácidos dicarboxílicos que den lugar a este hombro.

COMPARACIÓN DE LOS RESULTADOS DE LOS TRES ISÓMEROS CONJUNTAMENTE.

Comparar los resultados de los tres isómeros conjuntamente, responde a uno de los objetivos que se plantearon en este trabajo, respecto a la reactividad de los dos dobles enlaces conjugados de las cadenas laterales y al establecimiento de si existen diferencias por la disposición espacial de los dobles enlaces propia de cada isómero comúnico utilizado.

Confrontando resultados, **encontramos similitudes en la reactividad de los dobles enlaces conjugados de las disposiciones *trans*- y *cis*-, pero diferencias al enfrentar los desenlaces del isómero *mirceo*-, el cual al ser capaz de (estructuralmente hablando) de dar lugar a reacciones Diels-Alder fácilmente, prefiere dimerizarse parcialmente a polimerizarse.**

RESINAS FÓSILES.

Se ha realizado la **asignación espectral (de FTIR y Raman) de 6 resinitas de diferente Edad Geológica, basándose en los resultados obtenidos para los ácidos comúnicos y su evolución en diferentes condiciones extremas.** Esto ha permitido confirmar la asignación espectral de ciertas bandas correctamente asignadas en la bibliografía y enriquecer concretando la asignación espectral de ciertas bandas, que, o bien no estaba claro que modos vibracionales las producían, o bien estaban erróneamente designadas. **Tampoco se encuentra la existencia de formas aromáticas en la estructura de bandas de la huella dactilar de espectros de las resinitas estudiadas, al contrario de lo que ha llegado a indicar algún autor. A su vez, la no existencia de ninguna banda espectral (señalando directamente al ámbar Báltico), que induzca a la existencia del ácido succínico (o alguna forma esterificada del mismo) libre en el fósil.** Por lo que se puede establecer que dado que por otras técnicas está demostrada su existencia, esta molécula tiene que formar parte del entramado

tridimensional y no existir como forma suelta, liberándose al realizar las pirolisis o los ensayos a la llama pertinentes.

Los resultados obtenidos fruto de los experimentos llevados a cabo en el presente trabajo, nos ha permitido **comparar una serie de espectros obtenidos por envejecimiento de UV y por alta temperatura del ácido *trans*-comúnico, directamente con los espectros de IR de las seis resinas fósiles**; no así con los resultados de los experimentos bajo Alta Presión, la cual parece dejar intactos a los ácidos comúnicos. Concluyendo que el tratamiento por luz UV nos ha conducido a obtener formas equivalentes a los copales más jóvenes y los tratamientos térmicos a análogos de las resinas fósiles más longevas.

APÉNDICES

INDICE DE APÉNDICES

APÉNDICES	187
ÍNDICE DE APÉNDICES	188
APÉNDICE I. HISTORIA DE LAS RESINAS FÓSILES.....	189
APÉNDICE II. FUENTES BOTÁNICAS Y LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE DEPÓSITOS DE RESINAS FÓSILES	195
APÉNDICE III. FAMILIAS Y GÉNERO DE CONÍFERAS PRODUCTORAS DE RESINAS.....	197
APÉNDICE IV. ÁRBOL FILOGENÉTICO DE LAS ANGIOSPERMAS.....	201
APÉNDICE V. RESINITAS CLASE II, III, IV Y V	203
APÉNDICE VI. MADURACIÓN DE LAS RESINITAS CLASE II, III, IV Y V	207
APÉNDICE VII. ELUCIDACIÓN ESPECTRAL INFRA-ROJA Y RAMAN.....	211
APÉNDICE VIII. OBTENCIÓN DE ÁCIDOS COMÚNICOS Y COMUNOLES.....	215

APÉNDICE I.

HISTORIA DE LAS RESINAS FÓSILES.

El primer lugar que se tiene registrado como fuente original del ámbar es la región del Mar Báltico. En Europa se encuentra ámbar en España, Francia, Lituania, Polonia, Alemania, Letonia Estonia y Rusia, y en América Latina se encuentra en México, República Dominicana, Nicaragua y Colombia. Aunque hay muchos lugares donde se ha encontrado el ámbar, éste se halla en grandes cantidades en sólo veinte depósitos alrededor del mundo, principalmente en Europa Oriental (Báltico), en México, en la República Dominicana, y últimamente se ha encontrado en Cantabria (España) el mayor yacimiento europeo de ámbar del Cretácico.

La palabra ámbar procede del árabe, *amber*, que significa lo que flota en el mar, hecho referido primeramente al apreciado aceite extraído “ámbar gris”, segregado por los cachalotes. Pero, posteriormente este término fue extendido durante la edad media en Europa por los Cruzados, para referirse al ámbar existente en toda Europa procedente del Báltico. Esta confusión surge del hecho de que ambas sustancias se encuentran en las orillas del mar, pero el ámbar gris es menos denso que el agua y flota, mientras que el ámbar a pesar de ser menos denso que las piedras normales, no lo es tanto como para flotar, pero sí lo suficiente como para ser arrastrado por las corrientes marinas hasta la costa, tal y como sucede con el Mar Báltico.

Este es el caso particular del ámbar del Báltico, las piezas de ámbar son arrancadas del fondo marino (de los bosques fosilizados) y han sido arrojadas por las olas hasta la costa (incluso durante las glaciaciones del Pleistoceno, cuando el Mar del Báltico estaba congelado [ver Figura A.1], las morrenas de los glaciares, adentraron trozos de ámbar más allá del litoral actual), permitiendo que éstas reliquias se hayan podido recoger a mano, en drenados o por buceo.

En la Antigua Grecia, era conocido por *elektron*, debido a las propiedades eléctricas que adquiría producidas por el roce con algunas prendas, hecho que ha dado nombre al término moderno de electricidad y del propio electrón. En la literatura más clásica, debido a la gran belleza del ámbar, se le ha llegado a definir de manera poética como lágrimas de los Dioses ó luz solidificada del sol por su color.¹ En algunas definiciones en los diccionarios aparece referido el ámbar como succino (del latín *succus*, jugo de los árboles), de ahí también el nombre de ácido succínico. En otros idiomas como el alemán, el nombre que recibe es el de *Bernstein*, esto es, “piedra que arde”, lo que da una idea de su naturaleza combustible.

El ámbar es una “piedra” muy apreciada desde la prehistoria, a la cual se le atribuían propiedades como remedio curativo, siendo incluso utilizado como talismán, en este contexto por ejemplo, en Dinamarca se encontró una pieza de pequeñas dimensiones de ámbar en forma de cuña, el lugar del enterramiento fue datado en 10.000 años de antigüedad. La pieza de ámbar más antigua trabajada por el hombre data de hace 30.000 años y se encontró en Hannover, Alemania. Los fenicios ya hacían negocio

¹ Según un mito griego, Faetón, el hijo de Helio, dios del Sol, logró que un día su padre lo autorizara a conducir su carro pero no fue capaz de dominarlo. Faetón se acercó demasiado a la Tierra con el carro y provocó una sequía espantosa. Entonces Zeus decidió interferir; lanzó su rayo sobre el carro y echó a Faetón a un río, el Erídano, en el que este halló la muerte. Como sus hermanas, las Heliades, no tenían consuelo, los dioses las metamorfosearon en árboles para que pudieran llorarlo eternamente. Sus lágrimas eran resina que se transformó en ámbar.

con los pueblos bárbaros del Báltico, considerando al ámbar como mercancía de primera importancia. Desde el año 3000 a. C., el ámbar Báltico era cambiado por las mercancías de Europa meridional y existían rutas de comercio que cruzaban nuestro continente y que terminaban en el lejano oriente.



Figura A.1. Aspecto de la región del Mar Báltico hace 10.000 años, a finales del Pleistoceno, cuando ni siquiera existía el Mar y era el Lago Ancylus (*The Ancylus Lake*). Los contornos blancos muestran el litoral actual. Los glaciares de aquella época fomentaban en su arrastre de las morrenas, que el ámbar fuera transportado hacia el interior continental. (Fuente: wikipedia *Berstein deutsch*)

En la Odisea de Homero (siglo VIII a. C.) el ámbar era ya listado entre otras, como una piedra preciosa de decoración; también fue mencionado por Platón (427-347 a. C.), Aristóteles (384-322 a. C.), Teofastro (371-287 a. C.) y Tácito (55-120 d. C.). Las primeras referencias sobre el origen del ámbar y su peculiaridad de conservar insectos en su seno, se deben al naturalista griego Plinio el Viejo (23-79 d. C.), referidas a teorizar correctamente que, en algún momento, el ámbar había sido líquido, procedía de las piñas y que había atrapado el cuerpo de los insectos, solidificándose después.



Figura A. 2. Antigua Ruta del ámbar.

Con el paso de los años desde la Prehistoria a la época Griega y Romana se consolidó la llamada “Ruta del ámbar” (ver Figura A. 2), que era una antigua ruta comercial que conectaba el Mar del Norte y el Mar Báltico con Italia, Grecia, el Mar Negro y Egipto (desde antes del nacimiento de Cristo y durante un vasto período posterior), a la que se le dio la etiqueta de “Oro del Norte”. El ámbar, era transportado por esta ruta, para la elaboración de objetos ornamentales. Los principales trayectos fluviales eran realizados por los ríos Vístula y Dniéper. Hacia inicios del siglo I bajo los gobiernos de César Augusto y Tiberio, la ruta se convirtió en una calzada romana dentro del área perteneciente al Imperio Romano. El trayecto romano de la ruta del ámbar puede ser encontrado en los registros de la *Tabula Peutingeriana* (un mapa que muestra la red de caminos del Imperio romano, creado en el siglo IV). En épocas posteriores, a finales del siglo XIII, los caballeros teutones, después de regresar de las cruzadas, se convirtieron en gobernadores absolutos de Prusia y con ello de las fuentes bálticas del ámbar, así como de su manufacturado, castigando a los transgresores con la muerte por ahorcamiento. Durante los siguientes 500 años, el ámbar fue usado de nuevo con

propósitos principalmente religiosos, como por ejemplo, en la fabricación de las sartas de cuentas de rosarios.

Existen otras páginas de la Historia en relación con el ámbar, pero quizás la que más merece la pena resaltar es la relativa con la Sala de Ámbar del Palacio de Catalina o de *Tsarskoye* a las afueras de San Petersburgo (Rusia), a la que en el siglo XVIII se le consideró como la “Octava Maravilla del Mundo”. Esta Sala decorada con más de seis toneladas de ámbar amarillo-anaranjado en sus paredes fue regalada por el emperador alemán Federico Guillermo I de Prusia al Zar ruso Pedro el Grande, en el año 1717. Trasladados dichos paneles en un primer momento desde donde fueron construidos, en el Palacio de Charlottenburg en Berlín, hasta el Palacio de Invierno de San Petersburgo (ver Figura A. 3). Posteriormente, por orden de la Emperatriz Elisabeth los mosaicos fueron trasladados hasta las dependencias del Palacio de Catalina en el año 1755, hasta la Segunda Guerra Mundial. Durante el sitiado de la ciudad de San Petesburgo por el ejercito alemán, tomado dicho Palacio como Cuartel General, ávidos de recopilar obras de arte por todo el mundo, saquearon el Palacio, siendo la Sala de Ámbar una de las habitaciones que fue desmantelada por completo. Los soldados de la *Werhmacht* se llevaron todos aquellos paneles hasta el Castillo de Königsberg, en la actual Kaliningrado (antes conocida como Königsberg, en la época Prusiana), Rusia. Sin embargo, no fue éste su último traslado, ya que a finales de la Guerra, cuando el régimen nazi agonizaba, el Salón de Ámbar fue nuevamente trasladado a un lugar desconocido hasta la actualidad, para convertirse en una leyenda su desaparición. Este hecho ha dado lugar a numerosas historias e incluso a *best-sellers* como el escrito por la española Matilde Asensi en su “Salón de Ambar”.



Figura A. 3. Salón de Ámbar en Palacio de Catalina en Pushkin a las afueras de San Petersburgo, Rusia.

Hoy día el comercio del ámbar sigue siendo un gran negocio para los países bálticos, así como para la Republica Dominicana y México. Por otro lado, a lo largo de la geografía mundial existen diferentes museos dedicados en exclusiva al ámbar, este es el caso de los museos de San Cristóbal de las Casas en Chiapas (México), el de Puerto Plata (República Dominicana) y en Europa el museo Ravhuset de Copenhague (Dinamarca), donde se exhibe el que dicen es el mayor trozo de ámbar encontrado de más de 8,8 Kg de peso que fue encontrado en la costa sueca en 1969. Al margen quedan museos como el de Londres de Historia Natural, que alberga también grandes colecciones de diferentes resinas fósiles de todo el mundo.

Fuera ya de la Historia del ámbar, la extracción de éste se realiza de dos formas: a cielo abierto y de manera subterránea. Las minas son sitios de difícil acceso por ser pendientes expuestas a derrumbes. Alrededor del 90% de ámbar extraído del mundo², ha sido realizado en la región báltica de Kaliningrado, Rusia, que a lo largo de las Eras Geológicas presentó las condiciones de formación de ámbar citadas a lo largo de este trabajo (ver Figura A. 4).



Figura A. 4. Diagrama de bloque geológico del depósito del lecho de ámbar en Krasnoe, en la Península de Sambía (Kaliningrado, Rusia), Adaptado de Slotta y Ganzelewski (1996).³ La capa que posee la mayoría de ámbar, se encuentra alrededor de 28-30 metros bajo la superficie y de 4 metros a lo largo de la costa sobre el nivel del mar.

En otras partes del mundo, el ámbar se extrae, tanto en minas abiertas como en galerías subterráneas, de manera más rudimentaria y peligrosa, creando túneles en laderas o fosas en la superficie, según el método de *bell-pitting* (un primitivo método de minería, Figura A. 5), con el consiguiente peligro de colapso de los túneles o, por métodos de hidro-mecanización para horadar la roca. Este es el caso de la extracción del ámbar azul de la República Dominicana.⁴

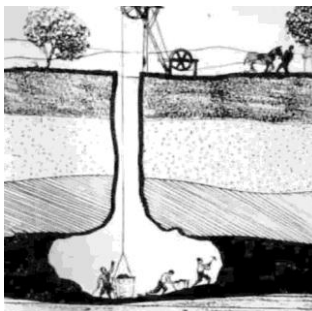


Figura A. 5. Antigua técnica de explotación minera de bell-pitting, para llegar a la capa de carbón.

² Amber Trade and the Environment in the Kaliningrad Oblast (<http://www1.american.edu/ted/amber.htm>)

³ Ganzelewski M. G. Berstein in *Weichelmündugsgebiet und in Samland*. In Ganzelewski and Slotta (eds), pp. 191-298, 1996.

⁴ Wilfred Wichard und Wolfgang Weitschat: Im Bernsteinwald. – Gerstenberg Verlag, Hildesheim, ISBN 3-8067-2551-9, 2004.

APENDICE II.

FUENTES BOTÁNICAS Y LOCALIZACIÓN GEOGRÁFICA DE DEPÓSITOS DE RESINAS FÓSILES.

Era	Periodo	Época	Tiempo (M. a.)	Eventos	Localización del depósito	Fuente Botánica
Cenozoico	Cuaternario	Holoceno	Presente -0,011	Final de la Edad de Hielo y desarrollo de la civilización actual	Colombia [Copal]* Australia [goma del Kauri]*	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Aghatis</i> (Araucariaceae)
		Pleistoceno	0,011-2,588	Ciclos Glaciares. Desarrollo humano	Rep. Dominicana* Zanzíbar (Tanzania)* Madagascar* Noreste de Angola* Israel*	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Copaífera</i> (Fabaceae) <i>Pistacia?</i> (Anacardiaceae)
	Neógeno	Plioceno	2,588-5,332	Formación Istmo de Panamá. Capa de hielo Groelandia y Ártico. Australopitecos	Guayaquil (Ecuador)* Medellín (Colombia)* Zanzíbar (Tanzania)* Victoria (Australia)	<i>Protium?</i> (Burseraceae) <i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Aghatis</i> (Araucariaceae)
		Mioceno	5,332-23,03	Desecación del Mediterráneo o. Re-glaciación del Antártida	Renania (Alemania) Europa central Bukit Asam, Sumatra (Indonesia) Sumatra centro, (Indonesia) Pará (Brasil)* Rep. Dominicana	<i>Liquidambar?</i> (Altingiaceae) <i>Pinaceae?</i> ó <i>Araucariaceae?</i> ; <i>Burseraceae?</i> <i>Shorea?</i> (Dipterocarpaceae) <i>Shorea?</i> <i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Hymenaea</i>
	Paleógeno	Oligoceno	23,03-33,9	Orogenia Alpina. Familias modernas de animales y plantas	Chiapas (México) Roxburgo (N. Zelanda) Costa Báltica, Europa Renania (Alemania) Devon (Gran Bretaña)	<i>Hymenaea</i> (Fabaceae) <i>Aghatis</i> (Araucariaceae) <i>Pinaceae?</i> ó <i>Araucariaceae?</i> <i>Liquidambar?</i> (Altingiaceae) <i>Cupressaceae</i>
		Eoceno	33,9-55,8	India colisiona con Asia. Disminución de CO ₂ . Advenimiento de los mamíferos	Costa Báltica, Europa Alemania, Inglaterra Renania (Alemania) Nueva Zelanda Westfalia (Alemania) Isla Axel Heiberg (Canadá) Isla Sur (N. Zelanda) Columbia Británica (Canada) Washington (EE.UU.) Arkansas (EE.UU.) Borneo (Indonesia) Costa S. E. de Inglaterra	<i>Pinaceae?</i> ó <i>Araucariaceae?</i> ; <i>Protium</i> ó <i>Canarium?</i> (Burseraceae) <i>Mastixia</i> (Cornaceae) <i>Liquidambar</i> (Altingiaceae) <i>Aghatis</i> (Araucariaceae) <i>Araucariaceae</i> <i>Metasequoia</i> (Taxodiaceae); <i>Pinus</i> , <i>Pseudolarix</i> (Pinaceae) <i>Podocarpaceae</i> <i>Metasequoia</i> <i>Metasequoia</i> <i>Dipterocarpaceae?</i> ? <i>Protium</i> ó <i>Canarium?</i> (Burseraceae)

		Paleoceno	55,8-65,5	Continentes de aspecto actual. Florecimiento o animal y vegetal. Advenimiento o de las aves	Costa S. E. de Inglaterra Montana (EE.UU.)	<i>Protium</i> ó <i>Canarium</i> ? (<i>Burseraceae</i>) <i>Liquidambar</i> (<i>Altingiaceae</i>)
Mesozoico	Cretácico	Superior	65,5-95,0	Era de los últimos dinosaurios. Advenimiento o del Ciprés, Cedro <i>Araucariaceae</i> , <i>Leguminosae</i> , ae,...	Wyoming (EE.UU.) Utah, Wyoming (EE. UU.) Costa Atlántica de (EE.UU.) Misisipi (EE.UU.) Nuevo México (EE.UU.) Planicie de la costa Atlántica de Alaska (EE.UU.) Manitoba (Canadá) Carbones de N. Zelanda Cornisa cantábrica (España)	<i>Taxodiaceae</i> ?, <i>Pinaceae</i> ? <i>Dipterocarpaceae</i> ? <i>Araucariaceae</i> , <i>Liquidambar</i> (<i>Altingiaceae</i>), <i>Taxodiaceae</i> ?, <i>Pinaceae</i> ? <i>Taxodiaceae</i> , <i>Pinaceae</i> ? <i>Taxodiaceae</i> <i>Araucariaceae</i> ?, <i>Taxodiaceae</i> <i>Araucariaceae</i> ? <i>Araucariaceae</i> <i>Araucariaceae</i> ?
		Inferior	95,0-199,6	Ruptura de Gondwana	Monte Hermon (Libano y Siria) Salzburgo, Austria Amman (Jordania)	<i>Araucariaceae</i> ?, <i>Cheirolepidaceae</i> † <i>Araucariaceae</i> ? <i>Araucariaceae</i> ?
	Jurásico		199,6-251,0	Mamíferos marsupiales primeras aves, primeras plantas con flores	Monte Hermon (Libano y Siria) Salzburgo, Austria Amman (Jordania)	<i>Araucariaceae</i> ?, <i>Cheirolepidaceae</i> † <i>Araucariaceae</i> ? <i>Araucariaceae</i> ?
	Triásico		251,0-299,0	Primeros dinosaurios. Mamíferos ovíparos	Arizona (EE.UU.)	<i>Araucariaceae</i> ?
	Pérmico		299,0-318,1	Formación de Pangea. Desaparición del 95% de especies		
Paleozoico	Carbonífero	Pensilvaniense	318,1-359,2	Abundantes insectos, primeros reptiles, bosques de helechos	Montañas Apalaches (EE.UU.) Montana, Valle del Misisipi (EE.UU.) Northumberland (Inglaterra)	<i>Medullosa</i> , <i>Cordaites</i> ? † <i>Coniferales</i> <i>Cordaites</i> ? †
		Misisipiense	359,2-416,0	Árboles grandes primigénios		

*, fecha cuestionable; ?, fuente botánica sugerida, pero no definitiva; †, extinta; Tiempo en Millones de Años (M.a.), con la incerteza del fechado radiométrico.⁵ Marcados en letra **negrita** las resinitas utilizadas para las medidas experimentales del presente trabajo.

⁵ La mayoría de los datos de localización del depósito y fuente botánica extraídos de: *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. Editor(s): Ken B. Anderson, John C. Crelling. Volume 617. Publication Date (Print): May 05. Copyright © 1995. American Chemical Society. ISBN: 9780841233362, eISBN: 9780841215535. DOI: 10.1021/bk-1995-06171 Argonne National Laboratory, 1996.

APÉNDICE III.

FAMILIAS Y GÉNERO DE CONÍFERAS PRODUCTORAS DE RESINAS.

Fuente sacada del libro: *Plant resins. Chemistry, Evolution. Ecology and Ethnobotany*. Jean H. Langenheim. Cambridge. ISBN 0-88192-574-8, 2003.

Claves: *, resina útil; †, resina fósil; ?, productor de resina cuestionable.

Familia (sub-Familia) y Género	Nº de Especies	Distribución terráquea
Araucariaceae		
Agathis†*	20	De Indochina a Nueva Zelanda
Araucaria†	19	Nueva Zelanda, Australia, Nueva Caledonia, sur de Brasil, Chile
Wollemia	1	Australia
Cephalotaxaceae		
Amentotaxus	4	China, Sudeste asiático
Cephalotaxus	6	Del Este del Himalaya a Japón
Cupressaceae		
Callitroideae		
Actinostrobus	3	Sudoeste de Australia
Austrocedrus	1	Sudamérica
Callitris*	14	Australia, Nueva Caledonia
Diselma	1	Isla de Tasmania
Fitzroya	1	Chile
Libocedrus	5	Nueva Caledonia, Nueva Zelanda
Neocallitropsis	1	Nueva Caledonia
Papuacedrus	3	Nueva Guinea, Molucas
Pilgerodendron	1	Sur de Chile
Widdringtonia	3	Los Trópicos y sur de África
Cupressoideae		
Calocedrus	3	Sudeste asiático, Panamá, Zona Pacífica de Norteamérica
Chamaecyparis*	7	Norteamérica, Japón, Taiwan
Cupressus*	13	Zona mediterránea, Sahara, Asia Norteamérica
Fokienia	1	China, zona de Indochina
Juniperus*	50	Hemisferio norte, montañas de África tropical, Indias occidentales
Microbiota	1	Este de Siberia
Platycladus	1	China, Corea
Tetraclinis*	1	De España a Túnez, Malta
Thuja*	5	China, Japón, Norteamérica

Thujopsis	1	Japón
Xanthocyparis*	2	Vietnam, Zona del noroeste de EE.UU.
Pinaceae		
Pinoideae		
Pinus†*	80 a 100	Zonas templadas del Hemisferio Norte
Piceoideae		
Picea*	34	Zonas templadas del Hemisferio Norte
Laricoideae		
Cathaya	1	Oeste de China
Larix*	9	Europa, Norte de Asia, Norteamérica
Pseudotsuga*	4	Zonas templadas del Hemisferio Norte
Abietoideae		
Abies*	38	Zonas templadas del Hemisferio Norte, América Central
Cedrus*	2 a 4	Oriente medio, Algeria, Chipre, Himalaya
Keteleeria	2	Este asiático, Indochina
Pseudolarix†	1	China
Tsuga* (including Nothotsuga)	14	Este asiático, Norteamérica
Podocarpaceae		
Acmopyle	2	Nueva Caledonia, Fiji
Afrocarpus	6	África tropical, sur de África
Dacrycarpus	9	De Myanmar a Nueva Zelanda
Dacrydium	25	Del sudeste asiático a Nueva Zelanda
Falcatifolium	5	De Malasia a Nueva Caledonia
Halocarpus	3	Nueva Zelanda
Lagarostrobos	2	Isla de Tasmania, Nueva Zelanda
Lepidothamnus	3	Nueva Zelanda, sur de Chile
Microcachrys	1	Isla de Tasmania
Microstrobos	2	Australia, Isla de Tasmania
Nageia	6	Zona de indochina, Malasia
Parasitaxus	1	Nueva Caledonia
Phyllocladus	5	Nueva Zelanda, de Tasmania a Filipinas
Podocarpus†	93	Del trópico de Cáncer al Himalaya, Japón
Prumnopitys	8	De Costa Rica a Nueva Zelanda, Sur de Chile, Nueva Caledonia
Retrophyllum	5	Nueva Caledonia, de Molucas a Fiji, Sudamérica
Saxegothaea	1	Cordillera de los Andes

Sundacarpus	1	Sumatra, Filipinas, Norte Queensland en Australia, Irlanda del Norte
Sciadopityaceae?		
Sciadopitys	1	Japón
Taxaceae?		
Taxus	7	Zonas templadas del Hemisferio Norte
Torreya	7	Este asiático, Sur de los EE.UU., California (EE.UU.)
Taxodiaceae		
Arthrotaxidoideae		
Athrotaxis	3	Australia, Isla de Tasmania
Cunninghamioideae		
Cunninghamia	2	Sudeste asiático
Sequoioideae		
Metasequoia†	1	China
Sequoia	1	California, EE.UU.
Sequoiadendron	1	California, EE.UU.
Taiwanoideae		
Taiwania	1	Sudeste de Mianmar, Provincia china de Yunnan, Taiwan
Taxodioideae		
Cryptomeria*	1	Japón
Glyptostrobus	1	China
Taxodium*	2	Sudeste de EE.UU., México

APÉNDICE IV.

ÁRBOL FILOGENÉTICO DE LAS ANGIOSPERMAS.

El sistema de clasificación APG III (Figura A. 6) está basado en un árbol filogenético o cladograma de las angiospermas que comprende 59 órdenes y 4 familias.⁶ Dicho cladograma se muestra a continuación (debajo del mismo, se brinda el listado de las familias de angiospermas ordenadas en clados y en órdenes):⁷

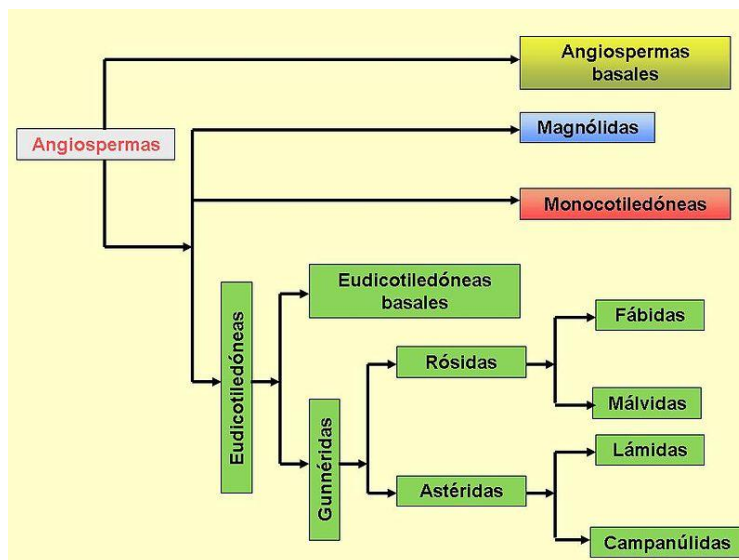


Figura A. 6. Diagrama simplificado que muestra el árbol filogenético ó cladograma de las angiospermas. Se muestran los grandes grupos de Angiospermas (Angiospermas basales, Magnólicas, Monocotiledóneas y Eudocotiledóneas) en diferentes colores. Según la clasificación APG III.⁶

Ordenamiento lineal de los Clados y de los Órdenes de angiospermas; (?) productor de resina; (*) productor de resina pero con datos químicos inadecuados:

CLADO ANGIOSPERMA⁸

Clado basal de angiospermas

orden Amborellales
orden Nymphaeales
orden Austrobaileyales
orden Chloranthales

clado magnólicas

orden Canellales
orden Laurales
orden Magnoliales
orden **Piperales ?**

⁶ **APG. 2003.** An update of the Angiosperm Phylogeny Groups classification for the orders and families of flowering plants: APG II. *Botanical Journal of the Linnean Society* 141:399-436, 2003.

⁷ The Angiosperm Phylogeny Group III ("APG III", en orden alfabético: Brigitta Bremer, Kåre Bremer, Mark W. Chase, Michael F. Fay, James L. Reveal, Douglas E. Soltis, Pamela S. Soltis y Peter F. Stevens, además colaboraron Arne A. Anderberg, Michael J. Moore, Richard G. Olmstead, Paula J. Rudall, Kenneth J. Sytsma, David C. Tank, Kenneth Wurdack, Jenny Q.-Y. Xiang y Sue Zmarzty) (2009). «An update of the Angiosperm Phylogeny Group classification for the orders and families of flowering plants: APG III». *Botanical Journal of the Linnean Society* (161): pp. 105-121. <http://www3.interscience.wiley.com/journal/122630309/abstract>.

⁸ *Plant resins. Chemistry, Evolution, Ecology and Ethnobotany.* Jean H. Langenheim. Cambridge. ISBN 0-88192-574-8, 2003.

clado monocotiledóneas

orden Acorales
orden **Alismatales ?**
orden **Asparagales ***
orden Dioscoreales
orden Liliales
orden Pandanales
orden Petrosaviales

clado commelinídas

familia Dasypogonaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
orden **Arecales ***
orden Poales
orden Commelinales
orden Zingiberales
Probable hermano de las Eudicotiledóneas
orden Ceratophyllales

clado eudicotiledóneas

familia Sabiaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
orden **Ranunculales ?**
orden **Proteales ?**
orden Buxales
orden Trochodendrales

clado gunnérídas o núcleo de las dicotiledóneas verdaderas

familia Dilleniaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
orden Gunnerales
familia Hamamelidaceae
orden **Saxifragales * (Hamamelidáceas, resinitas Clase III)**

clado rósidas

orden Vitales

clado fábitas

orden Celastrales
orden Cucurbitales
orden **Fabales ***
orden **Fagales ***
orden **Malpighiales ***
orden Oxalidales
orden **Rosales ***
orden Zygophyllales

clado málvidas

orden **Brassicales ***
orden Crossosomatales
orden Geraniales
orden Huerteales
orden **Malvales * (ó Dipterocarpaceae, resinitas Clase II)**
orden Myrtales
orden Picramniales
orden **Sapindales * (familia Burseraceae, resinitas Clase V)**

orden Berberidopsidales

orden **Caryophyllales ?**

orden Santales

clado astéridas

orden **Cornales ***
orden **Ericales ***

clado lámidas

familia Boraginaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
familia Vahliaaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
familia Icacinaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
familia Metteniusaceae -- Sin circunscribir a ningún orden
familia Oncothecaceae -- Sin circunscribir a ningún orden

orden Garryales

orden **Gentianales ***

orden **Lamiales ***

orden **Solanales ***

clado campanúlidas

orden **Apiales ***

orden Aquifoliales

orden **Asterales ***

orden Bruniales

orden Dipsacales

orden Escalloniales

orden Paracryphiales

APÉNDICE V.

RESINITAS CLASE II, III, IV Y V.

Resinitas Clase II:

La Clase II de resinitas es bastante menos común en la Geosfera que las resinitas Clase I, derivando de resinas que están basadas en estructuras de polycadinenos (cuyo esqueleto es el cadineno una clase de sesquiterpeno, caracterizadas de manera concisa por van Aarssen *et al.*^{9, 10, 11} y Meuzelaar *et al.*,¹² entre otros. Y en época más reciente, por estudios de comparación de la resina damar con resinas fósiles del Mioceno como son las del yacimiento del Delta del Mahakam en la Costa Este de Aclimatan, en la Isla de Borneo, Indonesia.¹³ La mayoría de las características estructurales principales de estas resinitas han sido estudiadas por analogías con un tipo de resina moderna, comercializadas bajo el nombre de resina Dammar ó damar¹⁴ (Figura A. 7), que son producidas en grandes cantidades por árboles correspondientes a la familia de las *Burseraceae* y de las *Dipterocarpaceae* (angiospermas), pero que también se encuentran en distintos aceites esenciales vegetales incluido el enebro de la miera (*Juniperus Oxycedrus*, gimnosperma).

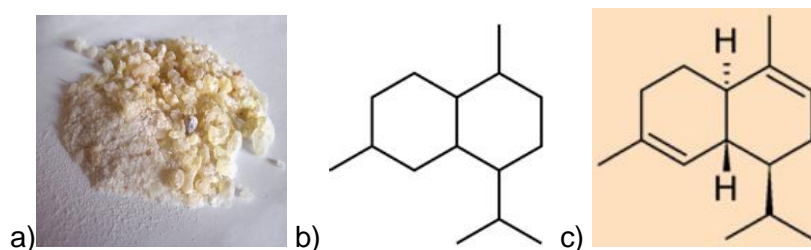


Figura A. 7. a) Resina dammar, del árbol *Canarium strictum*; b) Esqueleto tipo Cadineno; c) molécula de cadineno.

Ciertos autores¹⁵ han reportado la existencia de distintas formas de resinitas encuadradas en la Clase II, en particular de resinitas procedentes de depósitos de carbón del estado americano de Utah, EE.UU. Estos han descrito hasta cuatro formas distintas de resinitas, las cuales difieren entre ellas en la base de características de fluorescencia, de los carbones. Otros autores,¹⁶ han descrito estos mismos cuatro tipos de carbones en base al color. La suma de los resultados espectroscópicos de estos trabajos, indican

⁹ Van Aarssen B. G. K.; de Leeuw J. W.; Collinson M.; Boon J. J.; Goth K. Occurrence of polycadinene in fossil and recent resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58: 223-229, 1994.

¹⁰ Van Aarssen B.G.K.; Deleeuw J.W. Structural Elucidation of Polymeric Diterpenoids in Fossil and Present-Day Gymnosperm Resins by Means of Pyrolysis Combined with GC-MS. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 201: 105-Fuel, 1991.

¹¹ Van Aarssen B. G. K.; Hessels J. K. C.; Abbink O. A.; de Leeuw J. W. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1231-1246, 1992.

¹² Meuzelaar H. L. C.; Huai H. Y.; Lo R.; Dworzanski J. P. Chemical-Composition and Origin of Fossil Resins from Utah Wasatch Plateau Coal. *Fuel Processing Technology* 28: 119-134, 1991.

¹³ Stout Scott A. Resin-Derived Hydrocarbons in Fresh and Fossil Dammar Resins and Miocene Rocks and Oils in the Mahakam Delta, Indonesia. In: *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society, p. 43-75, 1996.

¹⁴ Mills J. S.; Werner A. E. A. The chemistry of dammar Resin. *J. Chem. Soc.*, 3132-3140, 1995.

¹⁵ Crelling J. C.; Pugmire R. J.; Meuzelaar H. L. C.; McClennen W. H.; Huai H. Y.; Karas J. Chemical-Structure and Petrology of Resinite from the Hiawatha-B Coal Seam. *Energy & Fuels* 5: 688-694, 1991.

¹⁶ Yu Q.; Bukka K.; Ye Y.; Miller J. D. Characterization of resin types from the Hiawatha seam of the Wasatch Plateau coal field. *Fuel Process. Technol.* 28, 105-118, 1991.

relación estrecha entre estas resinitas, indicando que la base de los polímeros es de sesquiterpenos hidrocarbonados relacionados con el cadineno. Las diferencias de los datos de fluorescencia podrían deberse a los componentes ocluidos en el interior de las estructuras moleculares de las resinitas de esta Clase II, al diferente origen botánico ó a los factores propios del ambiente del depósito donde se hallan estas resinitas.

Resinitas Clase III:

Las resinitas Clase III no son más que la forma natural en que aparece el poliestireno (su estructura se verá más en detalle en Apéndice VI).^{17,18} Son un tipo de resinitas poco comunes en la Geosfera, encontrándose los únicos yacimientos actuales conocidos al este de Alemania (Bitterfeld) y al noreste de EE.UU.¹⁹ Debido a que los datos espectroscópicos y pirolíticos de este tipo de resinitas, son los característicos del poliestireno y, dada la alta proporción existente en la actualidad de poliestireno sintético en muestras del medio ambiente, es necesario poner especial cuidado en la procedencia y la autenticidad de las muestras individuales.

La resina fósil Siegburita, fue la primera de este tipo que se estudió, a finales del siglo XIX, a través de destilaciones de grandes cantidades de este “combustible rocoso”, del que se obtuvieron estireno y ácido cinámico.²⁰ Ésta fue la primera referencia en la literatura de esta resina en la que se hace referencia a su carácter de resina de estireno.

En cuanto a su posible origen botánico, la familia con más posible afinidad de las especies actuales, es la *Hamamelidaceae* (Angiosperma), especialmente el género *Liquidambar*, debido a la goma que produce, conocida como *Styrax* y que contiene una pequeña cantidad del hidrocarburo aromático estireno junto con grandes cantidades de ácido cinámico y cinamatos; el estireno extraído de la goma del *Liquidambar orientalis* dió por resultado el descubrimiento en 1839 del primer polímero poliestireno. Cabe destacar, que las resinitas Clase III no muestran evidencias significativas de alteración en la estructura de poliestireno original (esta Clase se verá con más detalle en el Apéndice siguiente).

Resinitas Clase IV:

Las resinitas Clase IV son generalmente poco conocidas y están mucho menos caracterizadas cualitativamente que las otras clases de resinas fósiles vistas hasta ahora dentro de esta clasificación. Son pocos los estudios analíticos en cuanto a su posible composición en la naturaleza,^{21,22} pero aún así Anderson et al., lo consideraron como una discreta clase de resinitas. Los pocos estudios existentes muestran que estas resinitas son muy solubles, lo que podría sugerir la no existencia de polímeros, y que están compuestos predominantemente de sesquiterpenos hidrocarbonados y cetonas, especialmente las basadas en el esqueleto de cedrano (mostrados en Figura A. 8).

¹⁷ Grimaldi D.; Beck C.; Boon J. J. Occurrence, Chemical Characteristics, and Paleontology of the Fossil Resins from New Jersey. *American Museum of Natural History* 28, 1989.

¹⁸ Langenheim J. H. Amber: a botanical enquiry. *Science* 163, 1157-1169, 1969.

¹⁹ Pastorova I. et al. 3-Phenylpropanylcinnamate, a copolymer unit in Siegburgite fossil resin: a proposed marker for the Hamamelidaceae. *Organic Geochemistry* 29: 1381 - 1393, 1998.

²⁰ Klinger H.; Pitschki R. Ueber den Siegburgit. *Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin* 17, 2742-2747, 1884.

²¹ Grantham P. J.; Douglas A. G. The nature and origin of sesquiterpenoids in some tertiary fossil resins. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 44: 1801-1810, 1980.

²² Streibl M.; Vasickova S.; Herout V.; Bouska V. Chemical composition of Cenomanian fossil resins from Moravia. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 41, 3138-3145, 1976.

Los pocos estudios existentes sobre esta Clase IV han sugerido como posible origen botánico, las resinas de las *Cupressaceae* (Gimnosperma). Sin embargo, en el establecimiento de esta clasificación, se discute sobre el hecho de que esta familia de plantas, han mostrado de largo que están principalmente compuestas por ácidos comúnicos (más del 70 %) y diterpenos relacionados,²³ por lo que cabría esperar que independientemente de su origen, estos hubieran evolucionado hacia la resinitas Clase I, por lo que se podría considerar que el origen botánico está aún pendiente de estudio.

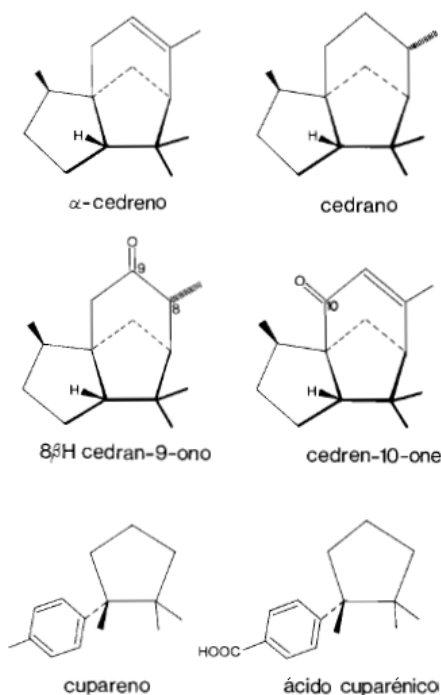


Figura A. 8. Sesquiterpenos hallados en las resinas fósiles Clase IV encontrados en el lignito de Bovey Tracey, Devon, Inglaterra, y en el Valle de Lone en California, EE.UU.

Resinitas Clase V:

La Clase V de las resinitas, fue añadida posteriormente a las otras cuatro, para dar cabida a una serie de resinas fósiles, que escapaban del resto de la clasificación y que fueron descritas en un primer momento como “elemí fósil” por Frondel *et al.*, en unos análisis por Rayos X.^{24,25}

Las resinas fósiles encuadradas en la Clase V, tienen como característica estructural estar formadas por diterpenos carboxílicos, especialmente los basados en los esqueletos ácidos abietano, pimarano e *iso*-pimarano. Ácidos *n*-alcanoicos y *n*-alcanos también pueden estar presentes e menores cantidades. El origen botánico que propone Anderson *et al.*, para este tipo de resinitas es la de la familia de las *Pinaceae* (Gimnosperma), dejando abierto a debate las características estructurales. Por tanto, origen muy alejado del propuesto por Frondel *et al.*, para este tipo de resinitas, ya que el propio elemí contemporáneo procede de las plantas angiospermas *Burseraceae* (especialmente *Protium*, *Canarium* y *Bursera*), cuya composición generalmente es rica en α -amirina y β -amirina (Figura A. 9), triterpenos pentacíclicos basados en los esqueletos carbonados Ursano, Oleano, Oleanano y Damarano (Figura A. 10).

²³ Mangoni L.; Caputo R. Sui componenti della resina di *Cupressus sempervirens*. Nora III. Isolamento e struttura del sempervirolo, un nuovo fenolo diterpenico. *Gazz. Chim. Ital.* 97, 908-919, 1967.

²⁴ Frondel J. W. X-Ray Diffraction Study of Fossil Elemis. *Nature* 215: 1360-&, 1967.

²⁵ Frondel J. W. X-Ray Diffraction Study of Some Fossil and Modern Resins. *Science* 155: 1411-&, 1967.

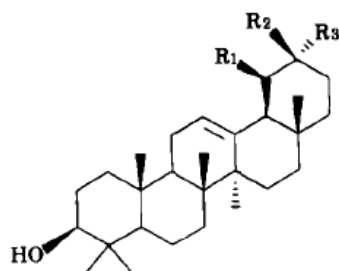


Figura A. 9. Estructura de la α -amirina ($R_1 = R_2 =$ metil; $R_3 = H$) y β -amirina ($R_1 = H$; $R_2 = R_3 =$ metil).

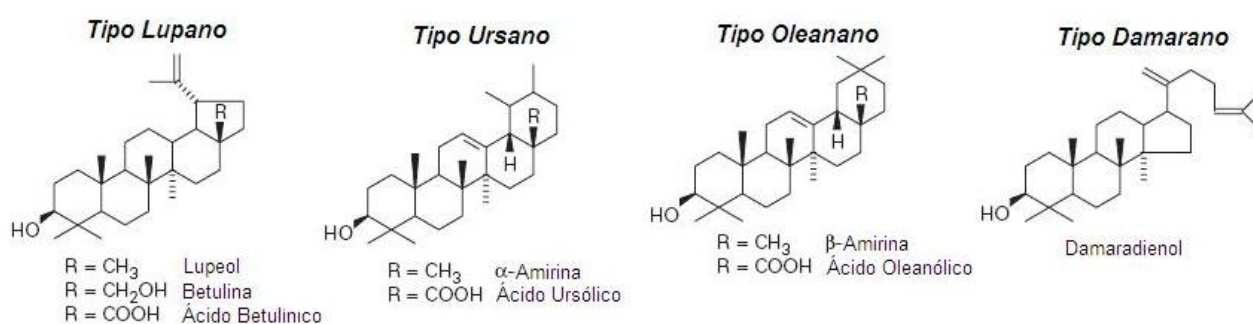


Figura A. 10. Ejemplos de algunos tipos estructurales comunes en los triterpenos, de los componentes de las resinas de las grandes familias tropicales de los *Burseraceae*, *Dipterocarpaceae* y *Anacardiaceae*.

APÉNDICE VI.

MADURACIÓN DE LAS RESINITAS CLASE II, III, IV Y V.

En la Figura A. 11 se muestra una comparación del cromatograma iónico total obtenido por pirólisis de muestras de resinitas Clase Ia, II y III, en el que se pueden apreciar a simple vista las grandes diferencias entre estos tipos de resinas fósiles.

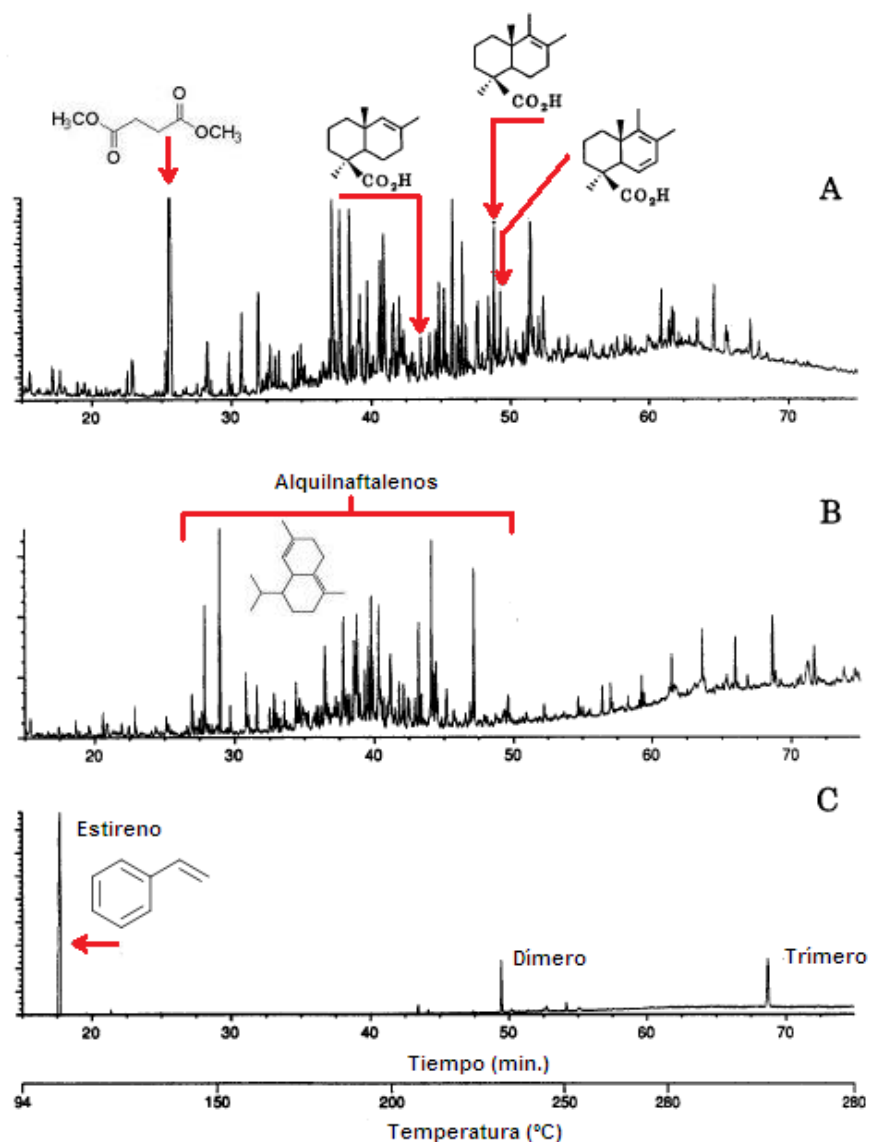


Figura A. 11. Comparación del cromatograma iónico total obtenido por pirólisis de muestras de resinitas Clase Ia, II y III, para mostrar la diferenciación clara de estas resinitas por la técnica analítica de Py-GC-MS. Muestras: A) Clase Ia, resinita de Bitterfeldite (Alemania), $T_{\text{pirólisis}} = 480^{\circ}\text{C}$; B) Clase II, resinita de Utah, EE.UU. (mostrando abundancia de isómeros de alquilnaftalenos, incluyendo especialmente derivados del cadineno y estructuras relacionadas), $T_{\text{pirólisis}} = 540^{\circ}\text{C}$; C) Clase III, resinita Sayerville de Nueva Jersey, EE.UU., $T_{\text{pirólisis}} = 540^{\circ}\text{C}$.²⁶

²⁶ Anderson K. B.; Winans R. E.; Botto R. E. The Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere. II. Identification, Classification and Nomenclature of Resinites. *Organic Geochemistry* 18: 829-841, 1992.

Las resinitas Clase II, son aquellas derivadas de la polimerización de sesquiterpenos tipo cadinenos, sugerida por van Aarssen *et al.* (1992),²⁷ y cuya estructura propuesta aparece en la Figura A. 12. Desafortunadamente hay pocos estudios sobre la maduración de este tipo de resinitas.²⁸ En la Figura A. 13 se puede observar el proceso de catagénesis de este tipo de resinas fósiles.

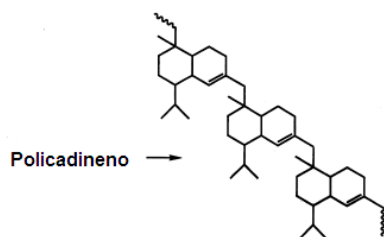


Figura A. 12. Estructura propuesta para las resinitas de sesquiterpenoides, Clase II (van Aarssen *et al.*, 1992).²⁷

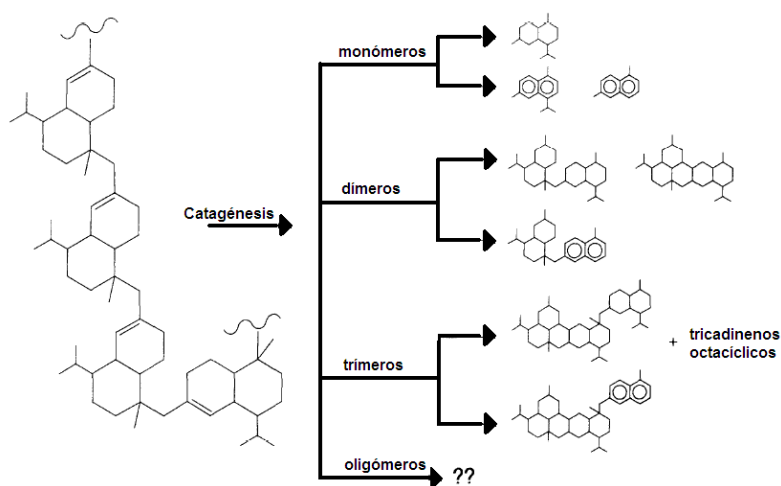


Figura A. 13. Rutas catagenéticas propuestas para las resinitas basadas en policadinenos. Resinitas Clase II.²⁹

Estos estudios parecen mostrar con claridad que la maduración de esta Clase II de resinitas, obtenidas de crudos del Sudeste asiático, conduce a la formación de monómeros (cadineno), dímeros (bicadineno) y oligómeros (tricadinano y tetracadinano) y que estos se han debido formar por biopolimerización y/o procesos reductivos. También parece estar claro que los alquilnaftalenos hallados en los crudos, en los carbones y en los extractos sedimentarios también derivan de estos biopolímeros vía reducción y aromatización, por reacciones similares a las que suceden en la formación del crudo.³⁰ Sin embargo, se sabe poco más de la estructura de los polímeros formados de las

²⁷ Van Aarssen B. G. K.; Hessels J. K. C.; Abbink O. A.; de Leeuw J. W. The occurrence of polycyclic sesqui-, tri-, and oligoterpenoids derived from a resinous polymeric cadinene in crude oils from southeast Asia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56: 1231-1246, 1992.

²⁸ Stout Scott A. Resin-Derived Hydrocarbons in Fresh and Fossil Dammar Resins and Miocene Rocks and Oils in the Mahakam Delta, Indonesia. In: *Amber, Resinite, and Fossil Resins*. American Chemical Society, p. 43-75, 1996.

²⁹ Van Aarssen B. G. K.; Deleeuw J. W. Structural Elucidation of Polymeric Diterpenoids in Fossil and Present-Day Gymnosperm Resins by Means of Pyrolysis Combined with GC-MS. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 201: 105-Fuel, 1991.

³⁰ Hatcher P. G.; Clifford D. J. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. *Organic Geochemistry* 27: 251, 1997.

plantas frescas, tan solo que se encuentran en los fósiles de las frutas, y quizás que un incremento de maduración de este tipo de resinitas, conduzca a un incremento de dímeros de cadinenos y, estas formas se reestructuran hacia formas térmicamente estables.

Las resinitas Clase III, son la forma natural en que se encuentra el poliestireno, tal y como indican sus datos espectroscópicos y pirolíticos.^{26,31} En la Figura A. 14 y en la Figura A. 15, se muestran aspectos relevantes de la polimerización del poliestireno en el laboratorio, para dar lugar según la ruta de reacción a poliestireno atáctico (sin orden), isotáctico (mismo orden) y sindiotáctico (orden alternante). Pero actualmente, tampoco hay datos que avalen el proceso de maduración y como sucede éste en esta Clase III de resinitas, aunque los datos ilustrados en la Figura A. 16, muestran el cromatograma completo, obtenido por Py-GC-MS, para una resinita datada del Cretácico (65 M.a.), Clase III, donde se muestran que no hay evidencias de que haya una alteración significativa de la estructura original del poliestireno.

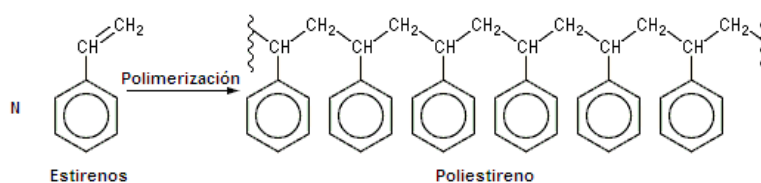


Figura A. 14. Reacción de polimerización del Estireno.

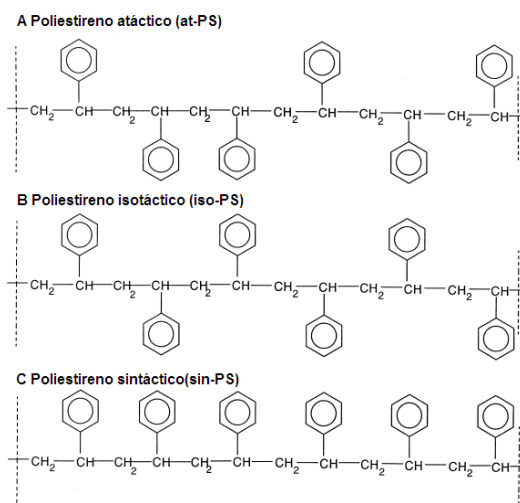


Figura A. 15. Estructura de poliestireno con diferente tacticidad: Atáctico (A), Iso-táctico (B), sintáctico (C).

Sin embargo, Pastorova *et al.*,³² sí muestran en su trabajo una pequeña modificación de la estructura original del poliestireno en la resinita Sieburgita emplazada en la Clase III, en sus análisis de GC-MS, proponiendo la incorporación de unidades de ácido cinámico y/o cinamato a la estructura polimérica en la maduración de estas resinas contribuyendo a la formación del poliestireno natural, así como trazas ocultas en la

³¹ Gallagher W. B.; Parris D. C.; Spamer E. E. Paleontology, biostratigraphy and depositional environments of the Cretaceous-Tertiary transition in the New Jersey coastal plain. *The Mosasaur. J. Delaware Valley Paleontol. Soc.* 3, 1-35, 1986.

³² Pastorova I. W. 3-Phenylpropanylcinnamate, a copolymer unit in Sieburgite fossil resin: a proposed marker for the Hammamelidaceae. *Organic Geochemistry* 29: 1381 - 1393, 1998.

fracción de bajo peso molecular, en esta estructura de ácidos triterpénicos oleanónicos (Figura A. 17).

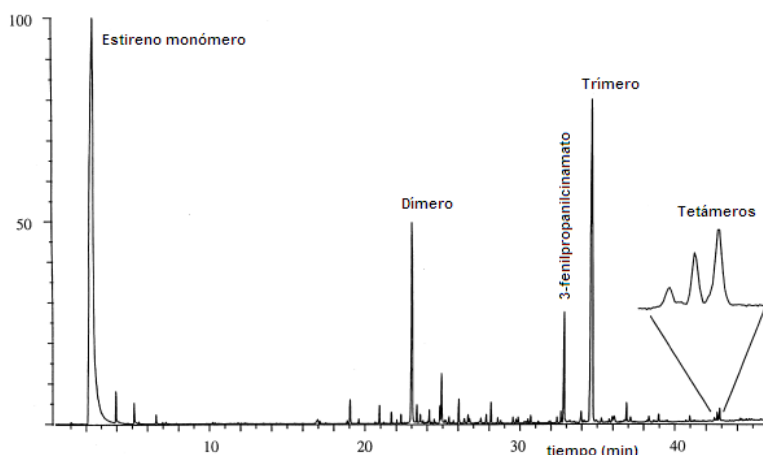


Figura A. 16. Medida de Py-GC-MS del residuo insoluble tras la extracción de Siegburite con THF (tetrahidrofuran) y DCM (diclorometano) [Pastorova *et al.*(1998)].³²

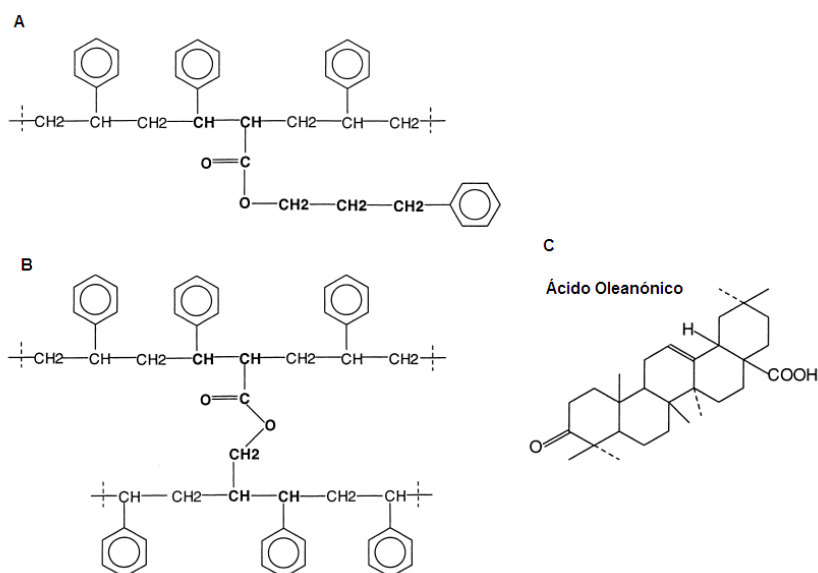


Figura A. 17. A) Incorporación propuesta de 3-fenilpropilcinamato en el poliestireno; B) Incorporación de entrecruzamiento propuesto entre las cadenas de poliestireno, causado por la incorporación de cinamilcinamato; C) Ácido oleanónico, precursor de los triterpenos presentes en la fase soluble de la Siegburgita [Pastorova *et al.*, 1998].³²

Las Clases IV y V, es decir, las dos Clases que aparentemente no tienen una estructura polimérica por su composición y no existen de ellas datos bibliográficos concernientes a su maduración, ya no haber mecanismos propuestos para ellas sobre cómo transcurriría su fosilización,^{26, 33} por lo que no serán tratadas en este Apéndice.

³³ Anderson K. B.; Botto R. E. The nature and fate of natural resins in the geosphere- III. Re-evaluation of the structure and composition of Highgate Copalite and Glessite. *Organic Geochemistry* 20: 1027-1038, 1993.

APÉNDICE VII.

ELUCIDACIÓN ESPECTRAL INFRA-ROJA Y RAMAN.

Regiones de vibración de los modos de interés del presente trabajo y modos vibracionales relacionados con las tensiones C-H de carbonos sp^3 .^{34,35,36}

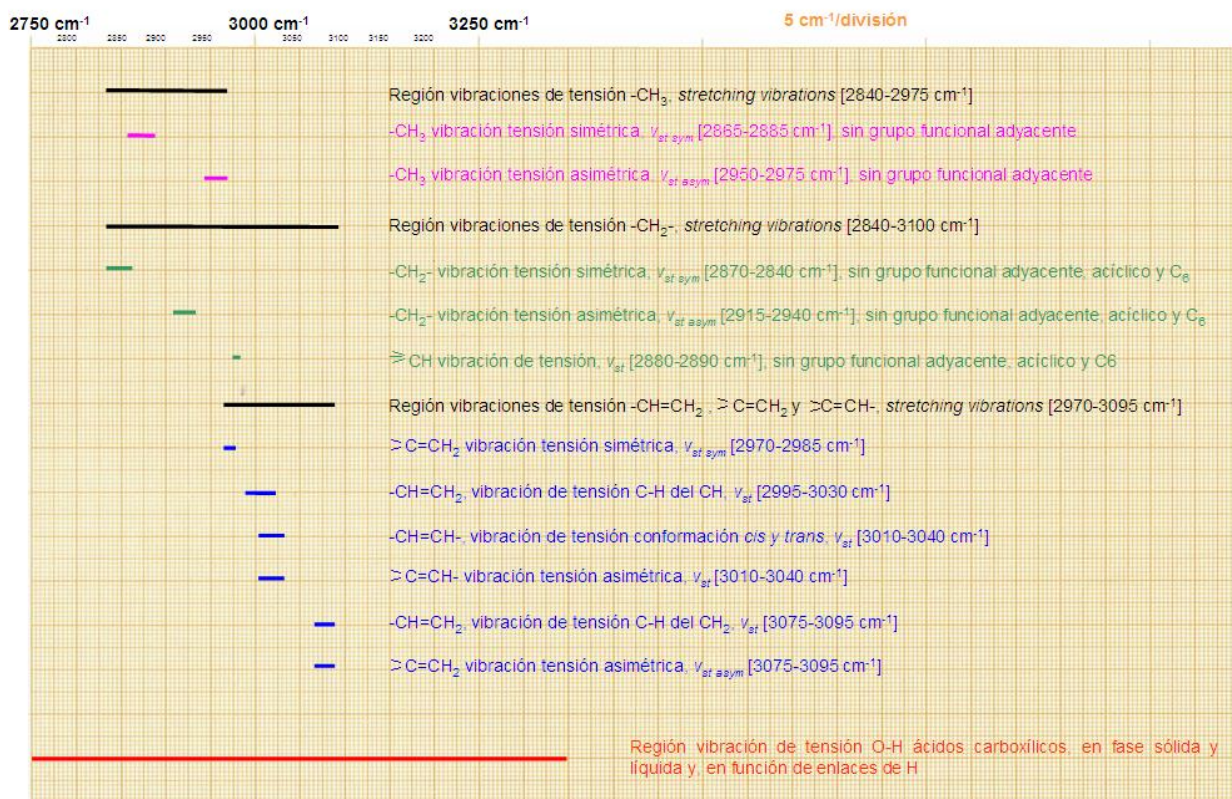


Tabla A. 1. Región espectral 2750-3250 cm^{-1} .

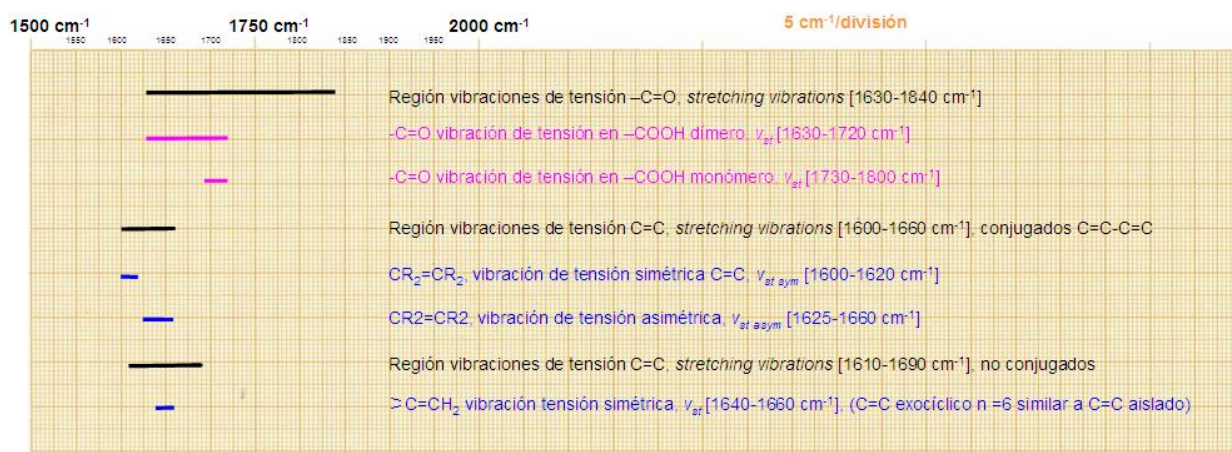
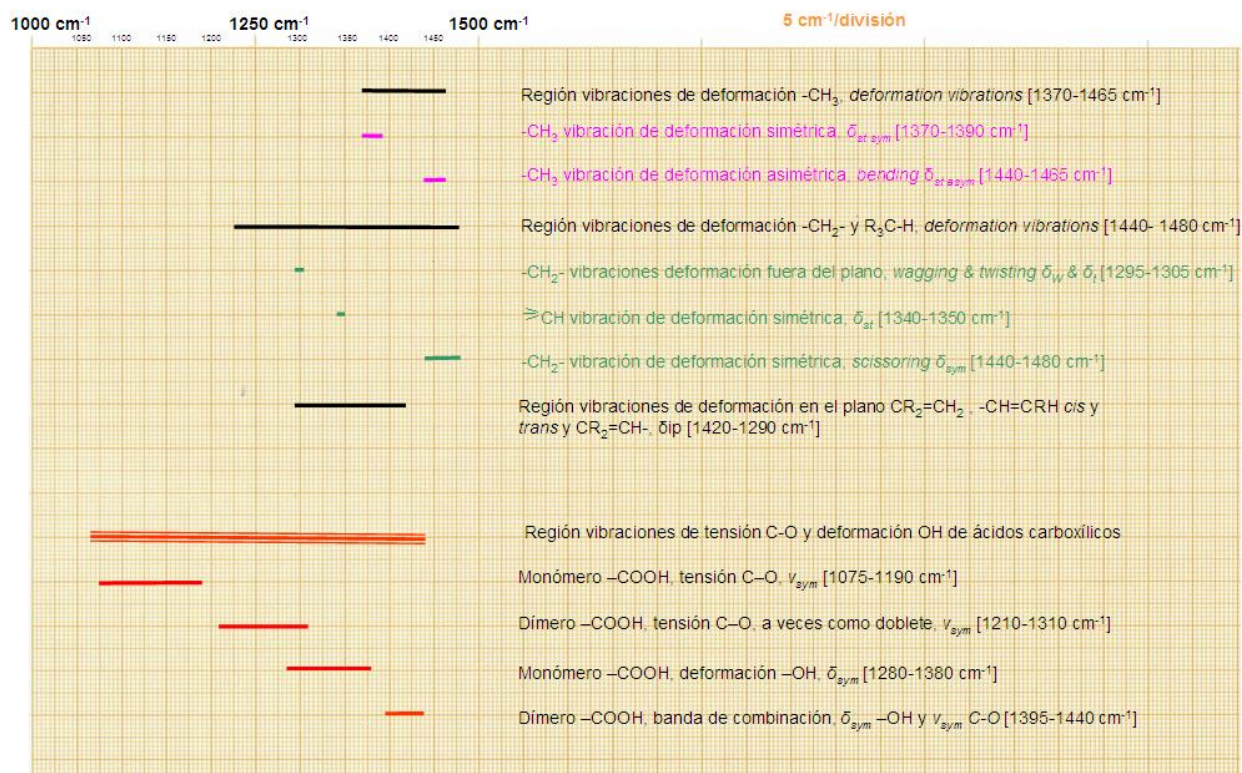
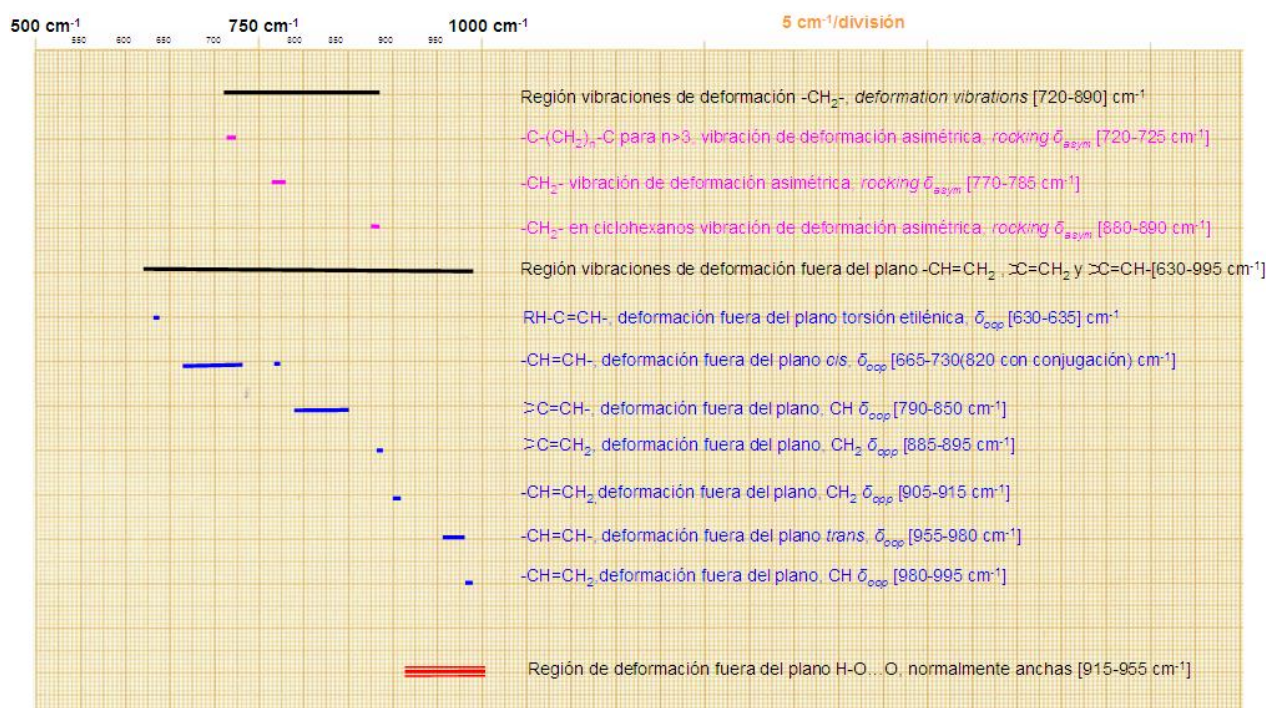


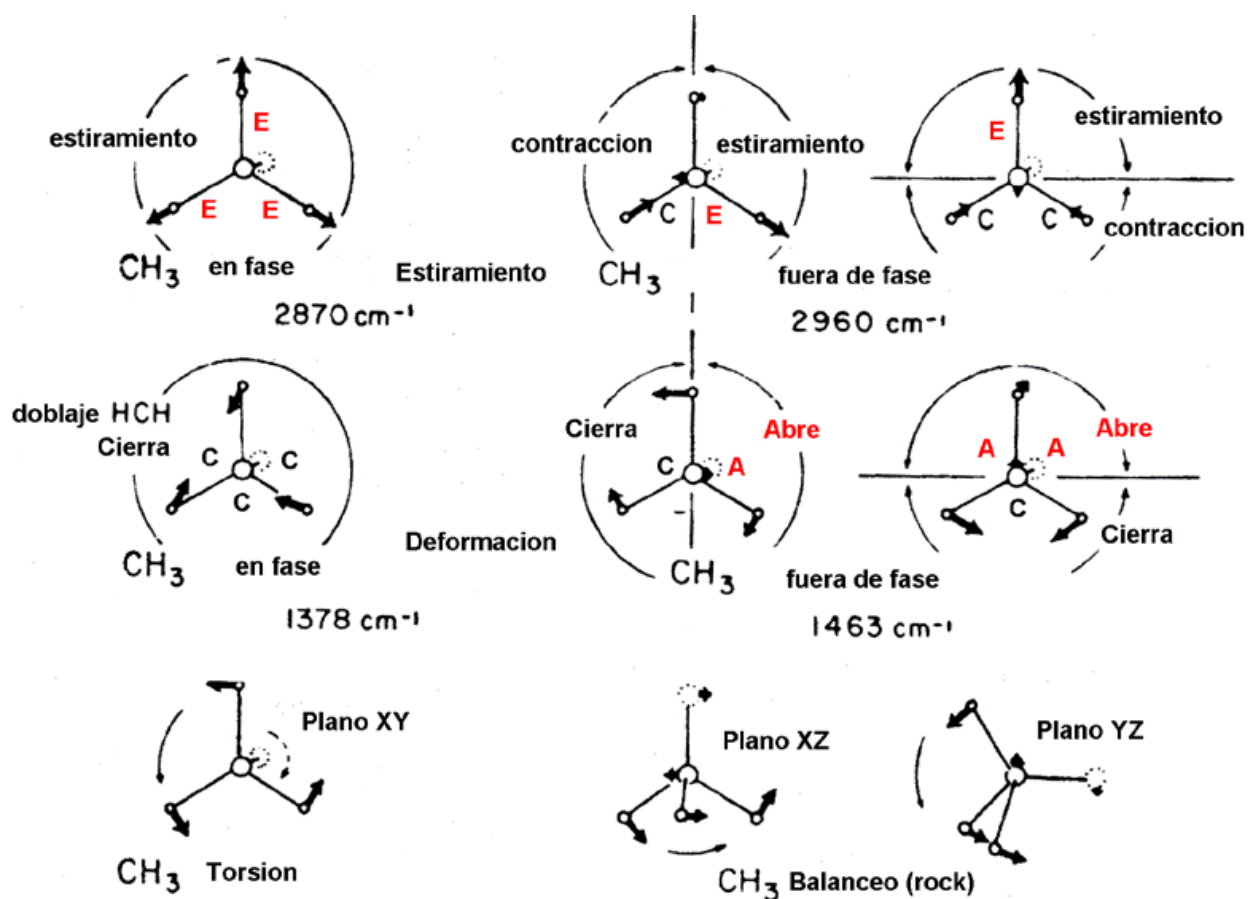
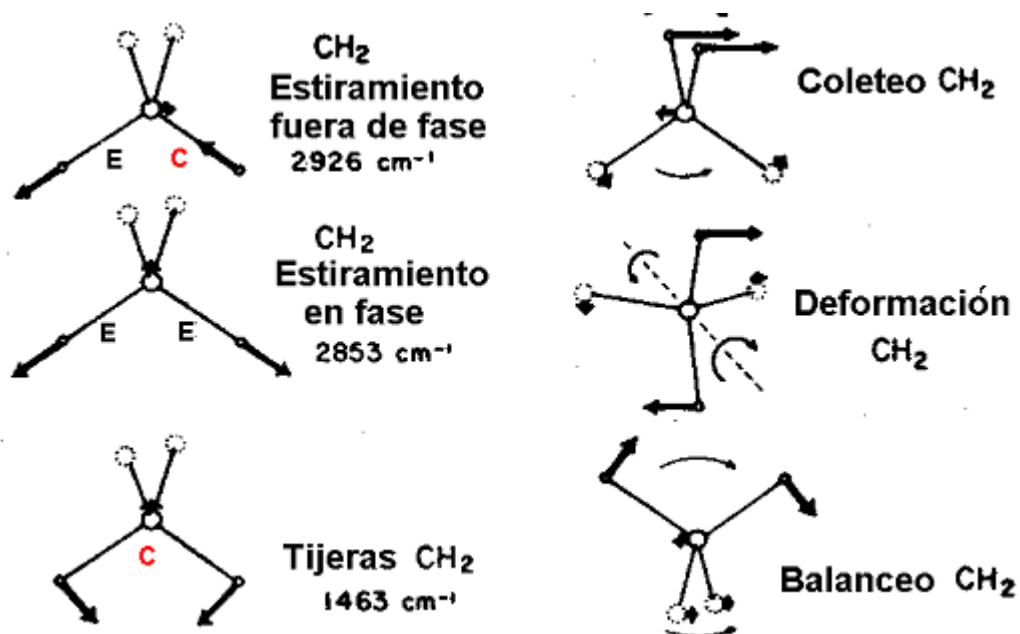
Tabla A. 2. Región espectral 1500-2000 cm^{-1} .

³⁴ Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos. E. Pretsch, T. Clero, J. Seibl, W. Simon. *Alhambra Longman*. ISBN: 84-205-1181-1, 1980.

³⁵ Análisis Orgánico. A. García-Fraile y E. Teso Villar. *Universidad Nacional a distancia-Madrid*. ISBN: 84-362-2804-9, 1992.

³⁶ "Infrared Characteristic Group Frequencies", G. Socrates. *John Wiley & Sons, Bristol*. ISBN: 0 471 27592 1, 1980.

Tabla A. 3. Región espectral 1000-1500 cm^{-1} .Tabla A. 4. Región espectral 1000-1500 cm^{-1} .

Figura A. 18. Vibraciones asociadas al grupo metilo -CH₃.Figura A. 19. Vibraciones asociadas al grupo metileno -CH₂-.

APÉNDICE VIII.

OBTENCIÓN DE ÁCIDOS COMÚNICOS Y COMUNOLES.

Arcéstidas de enebro común (*Juniperus Communis* L.): Receta para la obtención de ácido *cis*-comúnico, mezcla de ácidos comúnicos y mezcla de comunoles.

Extracción:

500 g de arcéstidas comerciales se trituran en un molino y se extraen con 5 litros de hexano en un sistema Soxhlet durante 12 horas (ver Figura A. 20). El extracto se enfría a temperatura ambiente y posteriormente se deja 12 horas en el frigorífico a 4°C. El insoluble de “ceras” formado se separa por filtración y el disolvente se evapora hasta sequedad en rotavapor. El extracto descerado se disuelve en 400 mL de tercbutil,metil-éter (TBME) y en un embudo de decantación se extrae seis veces con porciones de 200 mL de NaOH 1 N obteniéndose dos fases, la fase orgánica se seca con Na₂SO₄, se filtra y evapora pesando 15 g de fracción neutra. La fase acuosa se acidula con HCl hasta pH~2-3 y se extrae 3 veces con porciones de 200 mL TBME. La fase orgánica obtenida se lava con H₂O hasta neutralidad, se seca sobre Na₂SO₄ y una vez evaporado el disolvente se obtuvieron 16,5 g de fracción ácida.



Figura A. 20. Proceso de extracción en Soxhlet.

A 13 g de la fracción ácida disueltos en 360 mL de MeOH/Benceno (1:4) en un matraz de 1 L, se le añaden gota a gota y bajo atmósfera de argón 39 mL de una disolución 2M en dietil éter de Me₃SiCHN₂. La mezcla de reacción se agita durante 40 minutos a temperatura ambiente. Se evapora el disolvente bajo presión reducida y el producto de esterificación obtenido (13,2 g) se cromatografía en columna sobre 180 g de gel de sílice SDS60 (35-70 μm) con los siguientes resultados según el eluyente empleado.

Hexano.....	Fracciones 1-48 (800 mL)
Hexano/éter 95/5.....	Fracciones 48-60 (250 mL)
Hexano/éter 90/10.....	Fracciones 61-95 (600 mL)
Éter	Fracciones 96-116 (400 mL)

Las fracciones (ver Figura A. 21) se analizan mediante TLC eluyendo con Hexano-éter 8:2 comprobándose mediante ¹H-RMN la presencia esteres metílicos de ácidos comúnicos en las siguientes fracciones 73-78 (4,139 g) y fracciones 79-84 (2,532 g).

Separación de los ácidos comúnicos metilados:

4,1 g de las fracciones 73-78 se cromatografían sobre 200 g de sílice impregnada con Nitrato de Plata al 20%. Pasando los siguientes eluyentes:

Hexano.....1-24 tubos

Hexano/éter 98/2..... 25 a 38

Hexano/éter 95/5..... 39 a 187

Hexano/éter 90/10..... 188 a 217

Hexano/éter 80/20..... 218 a 238

Hexano/éter 1/1..... 239 a 270



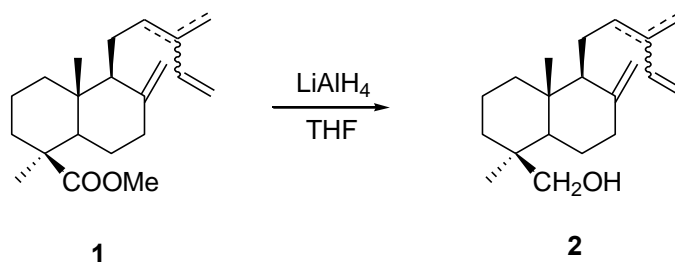
Figura A. 21. Fracciones de comunatos.

Análisis mediante ^1H -RMN de uno de cada tres tubos conduce a la reunión de las fracciones de la siguiente forma:

1-73 (710 mg) contiene una mezcla de *iso*-comunato, sandaracopimarato y benzoato de metilo. 74-98 (120 mg) contiene una mezcla de *iso*-comunato y *cis*-comunato de metilo.

99-217 (830 mg) de *cis*-comunato de metilo. 218-244 (135 mg) de mezcla de *cis*- y *trans*-comunatos de metilo. 245-288 (75 mg) de *trans*-comunato de metilo.

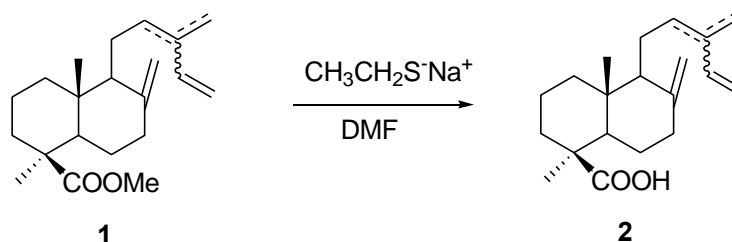
Obtención de una mezcla comunoles a partir de comunatos de metilo:



Sobre una disolución de la mezcla de comunatos de metilo **1** proveniente de las fracciones 79-84 de la separación de esteres metílicos (1g; 3,16 mmol) en THF anhidro (30 mL), bajo atmósfera de argón y a 0°C, se le añade LiAlH_4 (0,2 g). La mezcla se mantiene con agitación a temperatura ambiente durante 90 minutos. Terminada la reacción (control mediante TLC) se diluye con CH_2Cl_2 (100 mL) y se añade gota a gota H_2O (6 mL) y NaOH 6N (9 mL) sucesivamente y se filtra a través de NaSO_4 /sílice (1:2). A continuación se evapora el disolvente y se obtiene un crudo de reducción que se cromatografía en columna de gel de sílice. Eluición con hexano:t-butilmetiléter 70:30

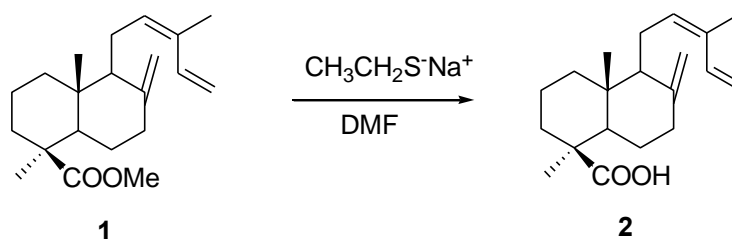
permite separar una mezcla de *trans*-, *cis*- y *mirceo*-comunoles, en proporción 7:12:3 (284 mg). $^1\text{H-RMN}$: 6,71 ppm (dd, $J_1 = 12$, $J_2 = 16$ Hz), 6,36-6,20 ppm (m), 5,20-4,80 ppm (m), 4,81 ppm (sa), 4,78 ppm (sa), 4,76 ppm (sa), 4,49 ppm (sa), 4,40 ppm (sa), 4,39 ppm (sa), 1,69 ppm (s), 1,65 ppm (s), 0,92 ppm (s), 0,63 ppm (s) y 0,59 ppm (s).

Obtención de una mezcla de ácidos *iso*-, *cis*- y *trans*-comúnicos:



400 mg (1.27 mmol) de las fracciones 79-84 de la cromatografía inicial de la mezcla de comunatos de metilo, se disuelven bajo argón en 22 mL de DMF (dimetil formamida) anhidra. Sobre esta disolución se adicionan 563 mg (2,4 mmol) de etanotiolato sódico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-\text{Na}^+$. La reacción se agita a 50°C durante 24 horas, pasado este tiempo se enfría a 0°C, se diluye en 100 mL de éter /agua 1:1, se acidula hasta pH=2 con HCl 2 N y extrae con éter. La fase orgánica se lava 7 veces con porciones de 50 mL salmuera para eliminar la DMF, se seca con Na_2SO_4 anhidro, se filtra, se evapora y cromatografía sobre 40 g de gel de sílice eluyéndose con hexano/éter 95/5 una mezcla (264 mg) de ácidos *trans*-, *cis*- y *mirceo*-comúnico en proporción 7:12:3 según su espectro de $^1\text{H-RMN}$.

Obtención de ácido *cis*-comúnico:



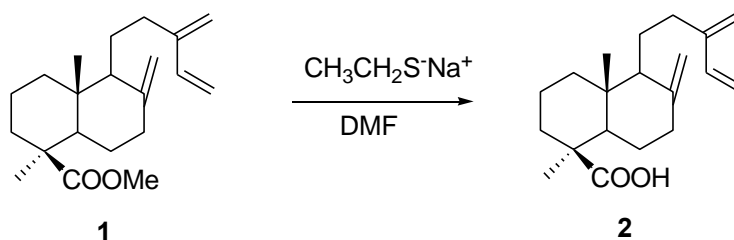
Se sigue el procedimiento usado para la hidrólisis de mezcla de comunatos. Se parte de 441 mg de *cis*-comunato (fracciones 92-217 de la separación con sílice-nitrato de plata) y después de purificar el crudo de reacción mediante gel de sílice se obtienen 113 mg de ácido *cis*-comúnico puro. $^1\text{H-RMN}$: 6,72 ppm (1H, dd, $J_1 = 12$, $J_2 = 16$ Hz), 5,10 ppm (1H, t, $J = 6,8$ Hz), 5,02 ppm (1H, d, $J = 16$ Hz), 4,79 ppm (1H, $J = 12$ Hz), 4,78 ppm (1H, sa), 4,41 ppm (1H, sa), 1,68 ppm (3H, s), 1,16 (3H, s) y 0,52 (3H, s).

Arcéstidas de *Juniperus Oxycedrus* L. Receta de la obtención de ácido *iso*-comúnico

Extracción:

590 g de arcéstidas de *J. Oxycedrus* recolectadas en la carretera de la Cabra (Granada) y trituradas se extrajeron con hexano en sistema *Soxhlet* siguiendo el mismo protocolo que el de las arcéstidas de *J. Communis*. Se obtuvieron 960 mg de fracción ácida enriquecida en ácido *iso*-comúnico. La fracción ácida se esterifica con 3 mL de una disolución 2M de TMS/diazometano y operando como en el caso anterior resultan 972 mg de esteres metílicos. Esta mezcla se separa sobre 60 g de gel de sílice y las fracciones 14-30 eluidas con hexano/éter 95:5 contienen 207 mg de *iso*-comunato de metilo.

Obtención de ácido *iso*-comúnico:



Se parte de 207 mg de *mirceo-comunato* y siguiendo el procedimiento usado para la hidrólisis de mezcla de comunatos se obtienen 137 mg de ácido *mirceo-comúnico*. ^1H -RMN: 6,30 ppm (1H, dd, $J_1 = 12$, $J_2 = 16$ Hz), 5,15 ppm (1H, d, $J = 16$ Hz), 4,96 ppm (1H, d, $J = 12$ Hz), 4,92 ppm (1H, sa), 4,89 ppm (1H, sa), 4,80 ppm (1H, sa), 4,48 ppm (1H, sa), 1,14 ppm (3H, s) y 0,61 ppm (3H, s).

Arcectidas de Ciprés (*Cupressus Sempervirens* L.): Receta para la obtención de ácido *trans-comúnico*.

Extracción:

1 Kg de arcéctidas de Ciprés recolectadas en Ogijares (Granada) y trituradas se extrajeron con hexano en sistema *Soxhlet* siguiendo el mismo protocolo que en casos anteriores. El extracto se enfría en frigorífico 12 horas para que precipiten las ceras que se separan por filtración en *buchner*. El extracto en hexano se concentra desde 5 L hasta 1 L y se extrae 7 veces con porciones de 150 mL de NaOH 1N. A la fase acuosa se añade salmuera y enfriamos a 4°C durante 4 horas. Se obtienen cristales de sales sódicas del ácido *trans-comúnico* que se separan por filtración en *Buchner* resultando 15,2 g. 0,5 g de sales sódicas se suspenden en 100 mL de agua y se acidula a pH=2 con HCl 2N, se extrae 3 veces con 50 mL de TBDME y una vez seco y evaporado resultan 450 mg de ácido *trans-comúnico*. ^1H -RMN: 6,25 ppm (1H, dd, $J_1 = 12$, $J_2 = 16$ Hz), 5,36 ppm (1H, t, $J = 6,8$ Hz), 4,96 ppm (1H, d, $J = 16$ Hz), 4,81 ppm (1H, $J = 12$ Hz), 4,78 ppm (1H, sa), 4,40 ppm (1H, sa), 1,69 ppm (3H, s), 1,18 (3H, s) y 0,59 (3H, s).

En la Figura A. 22 se pueden ver los productos comúnicos finales obtenidos.



Figura A. 22. Productos comúnicos y comunales finales.

ENGLISH ABSTRACT

Spectroscopic study on the fossil resin analogues formation.

Author: Oscar Rodríguez Montoro.

Supervisors: Valentín García Baonza.

Mercedes Taravillo Corralo.

INTRODUCTION:

Fossil resins are gemstones of organic nature which have survived until ours days. The majority of fossil resins derives from natural terpene-based polymers, and therefore has an organic origin. These are classified into five classes, the most important Class is called Class I, which members are composed by monomers polimerized of labdanics family (a type of diterpene), mainly communic acids [Anderson *et al.*, 1992].^{i,ii,iii,iv}

The reaction formation processes have taken place throughout the ages until formation of fossil resins. These reactions have been not yet understood and barely studied due to their complexity. Reported studies have focused on the possible high temperature polymerization on the family of communic acids, which are precursors for a large majority of Class Ia fossil resins [Carman *et al.*, 1970].^{v,vi}

OBJECTIVES:

The **main purpose** of this work is to provide spectroscopic evidences of possible chemical pathways which took place during the formation of fossil resins, through the reactivity of pure communic acids.

The **objectives** of this Thesis are:

- The study of the formation, nature and structure of fossil resins (amber, copal and general resinites) as well as their relationship with communic acids.
- In order to provide possible **data pathways** of formation of polymers in fossil resins, we start the study from pure terpenes (several isomers communic acid). We focus here on *trans*-, *cis*- and *mirceo*- communic acids (Figure 1). The maturing reactions, proposed in the literature, are mainly based on polymerizations between the conjugated double bonds and subsequently internal molecular reactions in the initial polymer formation.

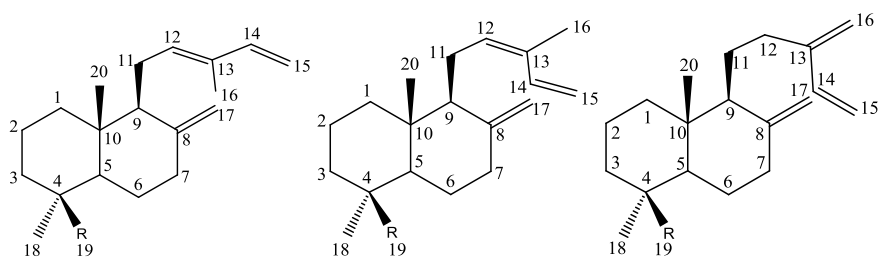


Figure 1. Communic acids. R = -COOH; *trans*-, *cis*-, *mirceo*-.

- Spectral assignment of the vibrational modes of communic acids, due to their functional groups.
- The study and characterization of the communic acids behavior under extreme conditions by spectroscopic techniques.
- Evaluate the differences in the reactivity of the three isomers with different arrangement of the conjugated double bonds.
- Assignment of the spectral bands of different fossil resins based on these studies and spectral comparison with the "analogous" compounds in these experiments.

In order to achieve the above objectives we have studied each pure component (isomer communic) separately. The experiments carried out on each communic acid were the followings:

- Thermal analysis of the samples by Differential Calorimetry Scanning (DSC);
- Thermo-Gravimetric Analysis (TGA);
- Density Functional Theory Simulation (DFT) of infrared and Raman spectra of communic acids;^{vii}
- *In situ* high temperature Raman spectroscopy;^{viii,ix}
- Infrared spectroscopy (FTIR) on samples after a high temperature treatment in a conventional oven with both air atmosphere and inert atmosphere;^{x,xi, xii}
- Raman spectroscopy on samples under high pressure hosted in Sapphire Anvil Cells (SAC);^{xiii}
- Ambient pressure Infrared spectroscopy on samples previously compressed under high pressure;^{xiv}
- Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR) on samples previously aged under UV light;
- FTIR and Raman spectroscopy of fossil resins with different degrees of maturity.^{xv}

RESULTS:

The obtained results of the three studied labdanic terpenes show different behavior for the reactivity of the conjugated double bonds of the side chains and establish the differences in the spatial arrangement of double bonds specific for each studied isomer.

***Trans*-communic acid:**

Regarding to the *trans*-communic acid we can conclude that its melting point is at 123°C. At 130°C a reactive process starts giving rise to a polymer which fluorescence raises as temperature increases up to 170°C. The polymerization takes place by reaction of the conjugated double bonds, mainly in position 14,15- (addition 1,2-), but it is not possible to distinguish the polymerization type: atactic, isotactic or syndiotactic polymerization. Between 175°C and 180°C a glass transition occurs in such a way that the product fluorescence increases, hiding the sample Raman spectra above this temperature ($\lambda = 532\text{nm}$). The resulting policomunic still contain carboxyl groups and exocyclic double bonds, but there is no conjugation. Taking into account the obtained results from FTIR spectra, and the conclusions obtained from DSC, TGA and Raman, it can be stated that polymerization of the *trans*-communic acid occurs at 180°C, which has involved the reaction of addition 1,2- (at carbons numbered 14 and 15) to the conjugated double bond, remaining the exocyclic double bond and the carboxyl group unaltered. Beyond 210°C, a "polymerization of maturation" starts, implying a loss of exocyclic double bond and hence the others double bonds of the molecule (it is not clear if it is due to the isomerizations or to the internal cyclizations). Above 290°C, decarboxylation processes, dehydration and even formation of esters and anhydrides take place.

***Cis*-communic acid:**

Combining the FTIR obtained results with temperature, with DSC, TGA and Raman studies, it seems to be that we are facing several processes: polymerization after *cis*-isomer melting at 88°C (reactivity of the conjugated double bond in addition 14,15-) up to around 150°C. It would involve a loss of carboxyl dimerization, however we do not have enough data to clarify the polymerization order: atactic (no order), isotactic (same anchor order) or syndiotactic (alternating order of monomers). At 158°C a glass transition occurs. Afterwards, a continuous exothermic process from 175°C shows the double bonds modification, particularly the extinction of the exocyclic bond band at 889 cm^{-1} at 290°C, most likely by the isomerization of positions 12,13-. Beyond 290°C, dehydration and decarboxylation occur with the formation of anhydrides and/or esterified forms.

Mirceo-communic acid:

After the FTIR experiments with temperature we can conclude that after the glass transition and melting *mirceo*-communic acid, a dimer formation by Diels-Alder reaction takes place (called as dimer "a"). It would explain, first of all, the existence of the first exothermic process observed by DSC, and on the other hand, the widening of the bands where double bonds or CH bending involving these bonds are present. After that, the second exothermic process takes place, very close to the first one, which would probably be a complete polymerization.

Comparison of results for the three isomers:

Comparing the results for the three studied isomers, we have found similarities in the reactivity of the conjugated double bonds of the *trans*- and *cis*- isomers, while *mirceo*-isomer prefers Diels-Alder reactions in order to dimerize before polymerize. Experiments carried out under both N₂ and air, confirm that the "maturation polymerization" reactions occur much faster in an oxidizing atmosphere (as it is the current one, Holocene). "Initial polymerization" does not depend on the atmosphere composition. UV-aged simulation experiments allowed us to emulate the early stages of reaction which were obtained with temperature treatment. There is also evidence that addition is taking place, competitively, for the 1,4- and 1,2- at the conjugate double bond. Experiments carried out on the *trans*-isomer with pressure, show no evidence of any reaction is taken place neither while the high pressure is applied nor after the pressure was released.

In Fossil resins used:

Based on the obtained results for communic acids at different conditions, structural elucidation has been performed (FTIR and Raman) in six resinites of different geological age. These results confirm the assignment of certain spectral bands, correctly assigned in the literature, but moreover, they allowed us to firmly specify the assignment of certain spectral bands, which had not been previously correctly identified. We have not found any aromatic forms in the band structure of the fingerprint spectra of the studied resinites, in contrast with it had been reported by some other authors. In our experiments there is no evidence of spectral bands concerning to Baltic amber, indicating absence of free succinic acid (or any esterified form) in the fossil.

The obtained experimental results for the *trans*-communic acid obtained by UV aging and high temperature, allowed us to compare its IR spectra, directly with the IR

spectra of the six fossil resins. The results of the experiments under high pressure seem to leave unaltered the *trans*-communic acid. In conclusions, the UV light treatments allow obtaining “analogue” compounds to young copals while the heat treatments drive to ancient fossil resins analogues.

KEYWORDS: *Amber, Resinites, Fossil resins, Communic Acids, Terpenes, Spectroscopy, Raman, Infrared, UV-aged, High Pressure, High Temperature, Sapphire Anvil Cell, DSC, DFT.*

-
- ⁱ Langenheim J. H. Amber: a botanical inquiry. *Science* 163, 1157-1169, 1969.
 - ⁱⁱ Anderson K.B.; Winans R. E.; Botto R. E. The Nature and Fate of Natural Resins in the Geosphere. II. Identification, Classification and Nomenclature of Resinites. *Org. Geochem.* 18(6), 829-841, 1992.
 - ⁱⁱⁱ Amber, Resinite, and Fossil Resins. Editor(s): Ken B. Anderson, John C. Crelling. Volume 617. Publication Date (Print): May 05. Copyright © 1995 American Chemical Society. ISBN: 9780841233362, eISBN: 9780841215535. DOI: 10.1021/bk-1995-06171 Argonne National Laboratory, 1996.
 - ^{iv} Anderson, K. B. The nature and fate of natural resins in the geosphere. V. New evidence concerning the structure, composition and maturation of Class I (polylabdanoid) resinites. *In Amber, Resinite and Fossil Resins (Edited by Anderson, K. B. and Crelling, J. C.), pp. 105-129. ACS Symposium Series 617, ACS publications, 1995.*
 - ^v Carman R.M.; Cowley D. E.; Marty R. A. Diterpenoids. 25. Dundathic Acid and Polycommunic Acid. *Australian Journal of Chemistry*, 23:1655, 1970.
 - ^{vi} Anderson, K. B. The nature and fate of natural resins in the geosphere. IV. Middle and upper Cretaceous amber from the Taimyr Peninsula, Siberia-evidence for a new form of polylabdanoid resinite and revision of the classification of Class I resinites. *Org. Geochem.* 21, 209-212, 1994.
 - ^{vii} Villanueva-García M.; Martinez-Richa A.; Robles J. Assignment of vibrational spectra of labdatriene derivatives and ambers: A combined experimental and density functional theoretical study. *Arkivoc* 2005 (vi), ISSN 1424-6376. 449-458, 2005.
 - ^{viii} Edwards H. G. M.; Farwell D. W. Fourier transform Raman spectroscopy of amber. *Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 52: 1119-1125, 1996.
 - ^{ix} Brody R. H.; Edwards H. G. M.; Pollard A. M. A study of amber and copal samples using FT-Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta A-Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 57: 1325-1338, 2001.
 - ^x Beck C. W.; Wilbur E.; Meret S. Infrared spectra and the origin of amber. *Nature* 201, 256-257, 1964.
 - ^{xi} Moreno Y. M.; Christensen D. H.; Nielsen O. F. A NIR-FT-Raman spectroscopic study of amber. *Asian Journal of Spectroscopy* 4: 49-56, 2000.
 - ^{xii} Murae T.; Shimokawa S.; Aihara A. Pyrolytic and Spectroscopic Studies of the Diagenetic Alteration of Resinites. *In: Amber, Resinite, and Fossil Resins. American Chemical Society, p. 76-91, 1996.*
 - ^{xiii} Bridgman P. W.; Conant J. B. Irreversible transformations of organic compounds under high pressures. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 15: 680-683, 1929
 - ^{xiv} Citroni M.; Ceppatelli M.; Bini R.; Schettino V. Dimerization and polymerization of isoprene at high pressures. *Journal of Physical Chemistry B* 111: 3910-3917, 2007
 - ^{xv} Shen Z. X.; Yee S. L.; Tay T. S.; Qin L.; Tang S. H. Amber identification using micro-Raman spectroscopy. *Asian Journal of Spectroscopy*, 1: 127-133, 1997.